

Universität Bayreuth

Bindungsformen und Mobilität von Arsen in Moorböden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Geoökologin

Beate Huhle

aus Dresden

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Februar 2008 bis Mai 2013 in Bayreuth am Lehrstuhl für Bodenökologie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Egbert Matzner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 04.06.2013

Zulassung durch die Prüfungskommission: 12.06.2013

Wissenschaftliches Kolloquium: 11.12.2013

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Rhett Kempe

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Egbert Matzner (Erstgutachter)

Prof. Dr. Britta Planer-Friedrich (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Steffan Peiffer (Vorsitz)

Prof. Dr. Bernd Huwe

PD Dr. Marcus Horn

Abstract

Arsenic is a toxic element, which appears ubiquitously in the environment. Fens are often sinks for As, although these soils mostly show anoxic conditions in which As should be more mobile than under oxic conditions. Arsenic has an affinity for oxidic surfaces, but the importance of the organic matter for As binding has not yet been investigated in detail.

This study had the following aims:

- 1) Determination of As fractions of the solid phase in peat soils with different As contents by wet chemical sequential extraction and investigations of As binding forms using Fourier transform infrared spectroscopy.
- 2) Quantification of ad/desorption and hysteresis of As(III) sorption under anoxic conditions and As(V) sorption under oxic conditions in different peat soils.
- 3) Determination of net As methylation in peat soils with different As contents.

Peat samples of two different fens (Schlöppnerbrunnen and Greifenbachstauweiher) and two bogs (Schlöppnerbrunnen and Store Mosse) were investigated with regard to their sorption properties and binding forms of As. Containing 9-1985 mg As/kg, the fen samples had higher As concentrations than the bog samples with 6-9 mg As/kg. Likewise the Fe and Al contents as well as the pH values of the distinct types of peat differed significantly.

The peat samples were examined by a 7 step sequential extraction to allocate the main As binding partners of the various phases of peat. The sorption of As was investigated for As(III) under anoxic conditions and for As(V) under oxic conditions, maintaining the pH values by using a background concentration of 4 mM KCl. For the determination of the As binding on the organic substance FTIR spectra in a range of 4000-400 cm^{-1} were recorded. Additionally, peat samples from the Schlöppnerbrunnen fen were investigated with regard to As methylation after addition of As. The formation of soluble species within one week was studied as well as the formation of volatile As species within a period of 1 day to 3 weeks.

During sequential extraction between 59 and 99 per cent of the total As could be released from the samples. The largest portion of As extracted (39-85 per cent of total arsenic) was found in the fraction of reducible Fe and Mn oxides. That implies that most of the As was bound to metal oxides and hydroxides. However, in the extraction solution of this fraction large amounts of organic C were found. Hence As in this fraction was also extracted from organic matter. The estimated amount of As bound to organic matter added up to 6-46 per cent of total As.

Higher proportions of organically bound As were mainly found in the peat bog samples. Furthermore, up to 41 per cent of the total As in the fens was found in the soluble, nonspecific

sorbed and specific sorbed As fractions, but only up to 10 per cent in the bog samples. These samples contained higher amounts of arsenic in the residual organic and sulfidic bound As fraction.

Samples with higher mineral contents had larger sorption potentials. However, from the peat sample of the Greifenbachstauweiher, which adsorbed with 60 mg/kg the highest amounts of As(V), all the absorbed As(V) was desorbed under oxic conditions. Under anoxic conditions 76 mg/kg which present 45 per cent of the added As(III) remained, even after 6 desorptions steps.

For the peat bogs the sorption curves were almost identical for As(III) under anoxic and As(V) under oxic conditions. Thereby 19-25 mg/kg As were sorbed in the bog Store Mosse and 43 mg/kg in the bog from Schlöppnerbrunnen, of which 4-14 per cent remained in the samples after desorption.

Methylated species were found only in low concentrations, the highest net production rate of dissolved methylated species was $14.3 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$. The maximal production of volatile As species corresponded to $0.15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$. The methylation of As seems of little importance for the mobility of As in peat soils.

As was sorbed in the peat samples as well under oxic as under anoxic conditions. Particularly the fen samples showed high sorption potentials for As(III) in comparison with mineral soils. This proves that peat soils can serve as sinks for As in nature. The potential for As sorption as well as for the release of As is determined by the peat properties. A high content of Fe and Al minerals contributes to a better As sorption.

Zusammenfassung

Arsen ist ein toxisches Element, welches ubiquitär in der Umwelt vorkommt. Moorböden bilden Senken für As, obwohl sie zumeist anoxische Bedingungen aufweisen, unter denen As eher mobil sein sollte als unter oxischen Bedingungen. Arsen besitzt eine Affinität zu oxidischen Oberflächen, aber die Bedeutung der organischen Substanz für die Bindung von As ist nicht genauer untersucht.

In dieser Arbeit wurden folgende Ziele verfolgt:

- 1) Erfassung der As-Fractionen an der Festphase unterschiedlich As-belasteter Moorböden durch sequentielle nasschemische Extraktion sowie ergänzende Untersuchungen zu den As-Bindungsformen mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.
- 2) Quantifizierung von Ad/Desorption und der Hysterese der Sorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen sowie von As(V) unter oxischen Bedingungen in unterschiedlichen Moorböden.
- 3) Bestimmung der netto As-Methylierung in Moorböden mit unterschiedlichen As-Gehalten.

Es wurden verschiedene Torfproben aus zwei Niedermooren (Schlöppnerbrunnen und Greifenbachstauweiher) und zwei Hochmooren (Schlöppnerbrunnen und Store Mosse) bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften und Bindungsformen von As untersucht. Die Niedermoorproben enthielten mit 9-1985 mg As/kg deutlich höhere As-Konzentrationen als die Hochmoorproben mit 6-9 mg As/kg. Auch bezüglich der Fe- und Al- Konzentrationen sowie der pH-Werte unterschieden sich die Proben der verschiedenen Moortypen deutlich.

Die Torfproben wurden mittels einer sequentiellen Extraktion in 7 Schritten analysiert um As den Hauptbindungspartnern der Festphase zuzuordnen. Die Sorption von As wurde für As(III) unter anoxischen und für As(V) unter oxischen Bedingungen untersucht, wobei zur Aufrechterhaltung der pH-Werte eine Hintergrundkonzentration von 4 mM KCl Verwendung fand.

Zur Bestimmung der Bindung von As an die organische Substanz wurden außerdem FTIR-Spektren in einem Bereich von 4000-400 cm^{-1} aufgenommen.

Darüber hinaus wurden Torfproben nach Zugabe von As bezüglich der Methylierung von As untersucht, wobei die Bildung löslicher Spezies innerhalb einer Woche und die Bildung volatiler Spezies innerhalb eines Zeitraumes von einem Tag bis drei Wochen ermittelt wurden.

Während der sequentiellen Extraktion konnten zwischen 59% und 99% des vorhandenen As aus den Proben gelöst werden, wobei der größte Anteil des gelösten As (39-85% vom Gesamt-As) zunächst in der As-Fraktion gebunden an reduzierbare Fe- und Mn-Oxiden wieder gefunden wurde. Das impliziert, dass der größte Anteil des As in den Moorböden an Metalloxide und -hydroxyde gebunden wird. In der Extrakten dieser Fraktion wurden allerdings große Mengen an organischem C detektiert. Daher muss angenommen werden, dass in dieser Fraktion As auch aus organischer Bindung gelöst wurde. Der geschätzte Anteil des an die organische Substanz gebundenen As belief sich auf 6-46%. Höhere As-Anteile in der organischen Fraktion fanden sich vor allem in den Hochmoorproben. Außerdem traten bis zu 41% des Gesamt-As der Niedermoor torfe in der löslichen, unspezifisch sorbierten und spezifisch sorbierten As-Fraktion auf, in den Hochmoorproben nur bis zu 10%. Dafür befand sich in diesen Proben, im Vergleich zu den Niedermoorproben, ein größerer Anteil des As in der restorganischen und Sulfid-gebundenen As-Fraktion.

Bei den Sorptionsversuchen zeigten die Proben mit den höheren Mineralgehalten die größeren Sorptionspotentiale. Allerdings wurde von der Probe aus dem Greifenbachstauweiher, welche mit 60 mg/kg das meiste As(V) sorbierte, unter oxischen Bedingungen das gesamte As(V) wieder desorbiert. Unter anoxischen Bedingungen verblieben aber auch nach sechs Desorptionsschritten mit 76 mg/kg 45% des zugegebenen As(III) in dieser Probe. Für die Hochmoorproben verliefen die Sorptionskurven für As(III) unter anoxischen und As(V) unter oxischen Bedingungen fast identisch. Dabei wurden 19-25 mg/kg As in der Probe aus dem Moor Store Mosse und 43 mg/kg in der Probe aus dem Schlöppnerbrunnen sorbiert, wovon 4-14% nach der Desorption in den Proben verblieben.

Methylierte Spezies wurden nur in geringen Konzentrationen gemessen, die höchste Netto-Produktionsrate gelöster methylierter Spezies betrug $14,3 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$. Die maximale Produktion volatiler As-Spezies entsprach $0,15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$. Die Methylierung von As hat also eine geringe Bedeutung für die Mobilität von As in Torfböden.

As wurde sowohl unter oxischen als auch anoxischen Bedingungen in den Moorproben sorbiert. Insbesondere die Niedermoorproben zeigten im Vergleich zu Mineralböden hohes Sorptionspotential für As(III). Das bestätigt, dass Moorböden in der Natur als Senken für As dienen können. Das Potential für die As-Sorption und auch für die Freisetzung von As wird dabei von den Eigenschaften der Torfe festgelegt, wobei ein hoher Anteil an Fe- und Al-Mineralen zu einer besseren Sorption beiträgt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die diese Arbeit ermöglicht und mich dabei unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Egbert Matzner, Lehrstuhl für Bodenökologie der Universität Bayreuth, und Herrn Prof. Dr. Christian Blodau, Institut für Landschaftsökologie der Universität Münster, möchte ich für die freundliche Überlassung des interessanten Themas, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie für anregende Diskussionen herzlich danken, ebenso für die akademische Freiheit, die sie mir während der gesamten Forschungsarbeit gewährten.

Für die finanzielle Förderung des von mir bearbeiteten Projekts möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen Dank aussprechen.

Finanzielle Unterstützung in der Endphase meiner Promotion erhielt ich durch ein Abschlussstipendium von der Frauenförderung der Bayerischen Staatsregierung, wofür ich mich ebenfalls recht herzlich bedanken möchte.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der Chemischen Analytik der Universität Bayreuth für ihre Mühen bei der Analyse meiner z.T. recht schwer messbaren Proben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Gunther Ilgen, ohne dessen Hilfe die Messungen zur As-Methylierung nicht möglich gewesen wären. Sein kompetenter Rat und seine Hilfe kamen mir in zahlreichen Angelegenheiten sehr zugute.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Ökologische Mikrobiologie der Universität Bayreuth möchte ich für die Bereitstellung ihrer Glovebox danken, ohne welche die meisten Versuche, welche anoxische Bedingungen erforderten, nicht möglich gewesen wären.

Herrn Dr. Johannes Ofner, Forschungsstelle Atmosphärische Chemie der Universität Bayreuth, danke ich vielmals für seine große Hilfe bei der Untersuchung der Torfproben mittels FTIR.

Für die Unterstützung und Tipps bei verschiedenen Versuchen möchte ich ganz herzlich Herrn Ulli Krüger von der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie der Universität Bayreuth danken. Durch seine Hinweise wurden mir einige Arbeitsschritte sehr erleichtert.

Mein Dank gilt ferner für die Hilfe bei den z.T. schwierigen Probenahmen Herrn Steve Wunderlich sowie Herrn Uwe Hell vom Lehrstuhl für Bodenökologie der Universität Bayreuth.

Herrn Prof. John G. Farmer, Professor of Environmental Geochemistry der University of Edinburgh, schulde ich großen Dank für die Bereitstellung des von ihm mit hergestellten Torf- Referenzmaterials NIMT/UOE/FM/001, welches im freien Handel nicht zu erwerben gewesen wäre.

Frau Verena Zahn möchte ich für ihre unermüdliche Hilfe bei den Laborversuchen danken.

Herrn Dr. Robert Hable vom Lehrstuhl für Stochastik der Universität Bayreuth möchte ich für die statistische Beratung im Rahmen der Auswertung meiner schwer interpretierbaren Daten des Versuchs zur As-Methylierung danken.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie, Kollegen und Freunden bedanken, durch deren anregende und aufbauende Gespräche ich so manche schwierige Zeit überbrücken konnte.

Inhalt

ABKÜRZUNGSVERZEICHNISS	X
1. EINLEITUNG.....	1
1.1 Arsen – ein ubiquitäres Element	1
1.2 Arsentoxizität	3
1.3 Arsenvorkommen in Böden	6
1.3.1 Sorption von Arsen in mineralischen Böden.....	7
1.4 Arsenspezifizierung in der Lösungsphase	13
1.4.1 Arsenmethylierung	18
1.4.2 Bildungs- und Stabilitätskriterien für methylierte As-Spezies	23
1.4.3 Demethylierung.....	25
1.5 Torf - ein besonderer Boden.....	26
1.5.1 Verteilung der Fe-Oxide in Moorböden und deren Einfluss auf die As-Sorption.....	28
1.5.2 Moore als Senken und Quellen für As	29
2. MOTIVATION UND ZIELSTELLUNG DER ARBEIT	32
3. METHODEN.....	34
3.1 Herkunft der Proben.....	34
3.2 Probenahme und Probenvorbereitung	34
3.3 Ermittlung der Bodeneigenschaften	35
3.3.1 C/N-Gehalte	35
3.3.2 pH-Werte und Redoxpotentiale.....	35
3.3.3 Bestimmung von As-Spezies	36
3.3.4 Gesamtkonzentrationen von As, Fe, Al, Mn und S.....	36
3.4 Erfassung der As-Bindungsformen an der Festphase durch sequentielle Extraktion	37
3.4.1 Auswahl des Extraktionsverfahrens	37
3.4.2 Auswahl der Extraktionsmedien	38
3.4.3 Ablauf der sequentiellen Extraktion.....	40
3.4.4 Fe-Extraktion der Probe GB3 in Vorbereitung für den Sorptionsversuch.....	41
3.5 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	42
3.5.1 Vorbereitung eines Hochmoortorfes und einer Huminsäure als Referenzproben	42
3.5.2 Messung von Spektren an der FTIR.....	43
3.5.3 Messung weiterer Proben an der FTIR.....	43
3.6 Sorption und Desorption von As(III) und As(V)	44
3.6.1 Vorbereitung der Proben und Vorinkubation.....	44
3.6.2 Ablauf des Sorptions- und Desorptionsversuches.....	45
3.6.3 Auswahl der maximal zugegebenen As-Menge.....	47
3.6.4 Zugabe von Formaldehyd zu den Kontrollproben.....	48

3.6.5	Erstellung der Sorptionsisothermen.....	48
3.7	Methylierungsversuche.....	49
3.7.1	Bildung gelöster methylierter Spezies.....	49
3.7.2	Bildung volatiler As-Spezies im Torf des Niedermoores Schlöppnerbrunnen II	51
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
4.1	Bodeneigenschaften der untersuchten Torfe	53
4.2	Sequentielle Extraktion von As aus Torfproben.....	55
4.2.1	Verteilung der As-Fractionen in den Proben.....	55
4.2.2	Gelöstes Fe in den verschiedenen Fraktionen.....	57
4.2.3	Gelöstes Al in den verschiedenen Fraktionen.....	58
4.2.4	Gelöstes Mn in den verschiedenen Fraktionen.....	59
4.2.5	C-Gehalte in den Extrakten der Fraktionen 4, 5 und in der Residualfraktion.....	60
4.2.6	Vergleich der extrahierten Mengen von As, Fe, Mn und Al mit den Gesamtmengen.....	62
4.2.7	Zusammenhang der Summe aller Extrakte von Fe, Mn, Al und As	63
4.3	Diskussion der sequentiellen Extraktion	64
4.3.1	Bedeutung der Bindung von As in einzelnen Fraktionen	64
4.3.2	Zusammenhänge von organischer Substanz und Metallverbindungen in den untersuchten Torfen.....	69
4.3.3	Diskussion der angewandten Extraktionsmethode	70
4.3.4	Fazit der sequentiellen Extraktion	71
4.4	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	73
4.4.1	FTIR-Spektren der Referenzproben	73
4.4.2	FTIR-Spektren der Torfproben und des Sphagnum-Mooses.....	74
4.5	Diskussion der FTIR-Spektren	75
4.6	Sorption und Desorption von As(III) und As(V).....	80
4.6.1	Sorption und Desorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen	80
4.6.2	Sorption und Desorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen nach Zugabe von Formaldehyd.....	82
4.6.3	Sorption und Desorption von As(V) unter oxischen Bedingungen	86
4.7	Diskussion der Sorptionsversuche.....	89
4.7.1	Sorption von As(III) und As(V)	89
4.7.2	Einflüsse auf die Sorption von As(III) und As(V).....	91
4.7.3	Einfluss der Zugabe von Formaldehyd.....	94
4.7.4	Fazit der Sorptionsversuche	95
4.8	Methylierungsversuche.....	96
4.8.1	Konzentrationen von wasserlöslichem As und As-Netto-Methylierung in der Bodenlösung.....	96
4.8.2	Vorkommen und Entwicklung der As-Spezies in der Bodenlösung.....	99
4.8.3	pH-Werte und Redoxverhältnisse.....	101

4.8.4	Statistische Analyse der Einflussgrößen As-Konzentration, pH-Wert, Redoxpotential sowie Beprobungstiefe	102
4.8.5	Entwicklung der CO ₂ - und CH ₄ -Konzentration während der Inkubation bei verschiedenen As-Konzentrationen	105
4.8.6	Produktion volatiler As-Spezies	106
4.9	Diskussion der Methylierungsversuche	108
4.9.1	Arsenverfügbarkeit	108
4.9.2	Einfluss von pH-Wert und Redoxpotential auf die Biomethylierung	109
4.9.3	Demethylierung	111
4.9.4	Produktion von CO ₂ und CH ₄	112
4.9.5	Vergleich mit anderen Studien	113
4.9.6	Emission volatiler Spezies	114
4.9.7	Fazit der Methylierungsversuche	115
5.	SCHLUSSFOLGERUNGEN	117
	LITERATURVERZEICHNIS	121
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	145
	TABELLENVERZEICHNIS	147
	ANHANGSVERZEICHNIS	149

Abkürzungsverzeichniss

a.u.	„Arbitrary unit“, Bedeutung: keine Einheit
As(III)	Arsenige Säure
As(V)	Arsensäure
AsB	Arsenobetain
AsC	Arsenocholin
BayCEER	Universität Bayreuth, Bayreuther Zentrum für Ökologie und Umweltforschung
DMA(III)	Dimethylarsenit
DMA(V)	Dimethylarsinsäure
DOC	„Desolved organic carbon“, gelöster organischer Kohlenstoff
EI-MS	Elektronenstossionisations-Massenspektrometer
g (Zentrifuge)	Erdbeschleunigung: $9,81 \text{ ms}^2$
GC	Gaschromatograph
HPLC-ICP-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	„inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
MeAs	Methylierte As-Spezies
MMA(III)	Methylarsenit
MMA(V)	Methylarsonsäure
n	Anzahl Parallelproben
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat
TETRA	Tetramethylarsonium
TMA	Trimethylarsin
TMAO	Trimethylarsinoxid
TW	Trockengewicht
v/v	Volumenanteil

1. Einleitung

1.1 Arsen – ein ubiquitäres Element

Arsen ist das dritte Element der Gruppe 5B des Periodensystems, welcher auch N und P zugeordnet sind. Es gehört zu den Chalkophilen, welche man häufiger in Verbindung mit Chalkogenen (v.a. S, Se und Te) findet als in Form von Oxiden und Silikaten (Gibson 1949; Hirner et al. 2000).

Die Erdkruste und magmatisches Gestein haben eine mittlere As-Konzentration von etwa 1,5 bis 13 mg/kg (Onishi 1969). Geringere Anteile des As der Erde findet man außerdem in der Atmosphäre ($10^{-10}\%$), der Hydrosphäre (Meere 0,16%), der Pedosphäre (0,04%) und der Biosphäre ($10^{-7}\%$) – es ist ein ubiquitäres Element (Tanaka 1988; Hirner et al. 2000).

Weltweit ist der größte Anteil des As an Gesteine gebunden (Hirner et al. 2000). Es kommt als Hauptbestandteil in mehr als 200 Mineralen vor, einschließlich des elementaren As, als Arsenide, Sulfide, Oxide, Arsenite und Arsenate (Smedley & Kinniburgh 2002). Das häufigste Lagerstättenmineral ist Arsenkies (FeAsS) (Hirner et al. 2000). Auch in den bekannten erzbildenden Mineralen wie Pyrit (FeS₂), Sphalerit (ZnS), Hämatit (Fe₂O₃) und Jarosit (KFe₃³⁺[(OH)₆(SO₄)₂]) ist es in bemerkenswertem Maße anzutreffen und sogar in Silikatmineralen mit bis zu 2,3 ppm vertreten. As substituiert dabei PO₄, S, Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺ und Ti⁴⁺ (Smedley & Kinniburgh 2002). Die höchsten As-Konzentrationen findet man in Sedimentgesteinen, wo As wahrscheinlich während des Sedimentationsprozesses angereichert wurde (Tanaka 1988).

Hohe As-Konzentrationen im Gestein eines Grundwasserleiters können zur Kontamination des Grundwassers führen. Solche Kontaminationen durch As wurden für mindestens 20 Länder in verschiedenen Teilen der Welt berichtet, die größten Belastungen befinden sich in Asien: in Bangladesh (bis 4730 µg/l), West-Bengalen (Indien) (bis 3800 µg/l), Innerer Mongolei (VR China) (bis 4400 µg/l) und auf Taiwan (bis 1820 µg/l) (Naidu et al. 2006).

Auch in Deutschland gibt es Regionen mit natürlich erhöhten As-Konzentrationen im Sedimentgestein, wie z.B. in Franken, dem Oberrheingraben (Jura), dem Münsterland (Kreide), der Niederrheinischen Bucht (Tertiär) oder im sächsischen Erzgebirge (Banning & Rude 2009; Greif 2009).

As-Konzentrationen für unkontaminiertes Grundwasser sind durch einen Geringfügigkeits-Schwellenwert von 10 µg/l definiert (LAWA 2004).

In weiten Teilen der USA betragen die mittlere As-Konzentration in Grundwässern 1 µg/l oder weniger (Focazio 2000), in Deutschland tritt As in einem Schwankungsbereich von 0,5-4,5 µg/l auf (Schleyer & Kerndorff 1992).

In Oberflächenwässern variieren die As-Konzentrationen im Bereich mehrerer Zehnerpotenzen. Regen und Schnee liegen im Bereich von 0,01-14 µg/l (Onishi 1969). Heiße Quellen und Salzwässer hingegen können Konzentrationen von bis zu 13,7 mg/l bzw. 243 mg/l As erreichen (Onishi 1969).

Die Europäische Kommission (EC 2000) berichtet, dass die As-Konzentration in der Luft in abgeschiedenen Gegenden zwischen 0–1 ng/m³, in ländlichen Gegenden zwischen 0.2–1.5 ng/m³ und in urbanen Gegenden zwischen 0,5–3 ng/m³ liegt. In der Nähe von Industriegebieten kann sie sogar um die 50 ng/m³ betragen.

Arsen in der Umwelt entstammt sowohl natürlichen als auch anthropogenen Quellen. Allgemein sind die größten natürlichen Quellen Vulkanausbrüche und Verwitterung von sulfidischen Mineralen (Tanaka 1988). Der Anteil des As anthropogener Herkunft liegt dabei bei 64% (Nakamura et al. 1990). Arsen wurde zum Beispiel intensiv in Pestiziden verwendet (North et al. 1997; Hirner et al. 2000; Hughes et al. 2011), aber auch in Holzschutzmitteln, in der Glasindustrie, als Tierfutterzusätze sowie in der Halbleiter- und Elektroindustrie (Hirner et al. 2000).

In Deutschlands Oberflächengewässer gelangte As in den Jahren 1995 und 2000 nach einer Studie des Umweltbundesamtes vor allem über das Grundwasser, aber auch durch Erosion, Drainagen und diffuse Emissionen aus urbanen Gebieten (Fuchs et al. 2002). Außerdem wurden im Jahr 1997 in die Flüsse Rhein und Elbe, allein durch sechs Firmen, 1519 kg As direkt eingeleitet (Böhm et al. 2000).

Arsen in der Atmosphäre ist zumeist durch menschliches Handeln verursacht. Hierzu gehören Hochtemperaturprozesse wie die Erzaufbereitung, die Verbrennung fossiler Energieträger, v.a. Kohle (Flugasche), die Zementindustrie, aber auch der Einsatz von Pestiziden (Hirner et al. 2000; Bencko et al. 2009). Natürlicherweise gelangt As vor allem durch Vulkanausbrüche in die Atmosphäre. Allerdings können auch Bakterien in Böden und Sedimenten volatile As-Spezies produzieren (Cheng & Focht 1979; Tanaka 1988; Tamaki & Frankenberger 1992).

In Böden gelangt As über Phosphatdünger, atmosphärischen Eintrag, z.B. in der Nähe von Schmelzwerken oder Kohlekraftwerken (Hirner et al. 2000), sowie durch kontaminiertes Wasser. Boden-As-Gehalte können aber auch allein durch geogene Belastung erhöht sein (Hirner et al. 2000).

In die Biosphäre gelangt As schlussendlich auf verschiedensten Wegen über die Hydrosphäre, die Pedosphäre und die Atmosphäre (Tanaka 1988).

Die tägliche As-Aufnahme des Menschen durch Nahrung und Wasser beträgt durchschnittlich 0,13–0,56 µg/kg/d (EFSA 2009). Die normale Körperbelastung eines Erwachsenen liegt bei etwa 20 mg (Gorby 1988).

Der Mensch ist somit ständig in Kontakt mit As, da es überall in der Umwelt vorkommt und in kommerziellen Produkten und bei medizinischen Anwendungen genutzt wird. Die meisten typischen Umweltkonzentrationen von As stellen keine gesundheitlichen Gefährdungen dar. Allerdings können auch verhältnismäßig niedrige Konzentrationen von As bei dauerhafter Aufnahme die Gesundheit gefährden. Daher ist es nötig, die chemischen Eigenschaften und die Reaktionen von As in der Umwelt zu verstehen, um sein Potential der Gesundheitsgefährdung abschätzen zu können.

1.2 Arsentoxizität

Die toxische Wirkung von As ist bereits seit tausenden von Jahren bekannt. Einer der ersten dokumentierte Fälle einer Arsenvergiftung war die von Britannicus durch Nero (55 n. Chr.), der sich den römischen Kaiserthron sichern wollte (Gorby 1988). Die Bekanntheit von As als Mordgift beruhte aber vor allem auf seiner leichten Verfügbarkeit, außerdem war es kostengünstig und geschmack- und geruchlos (Gorby 1988). Erst Mitte des 19. Jahrhunderts, nachdem James Marsh eine verlässliche und sensitive Methode der As-Detektion entwickelte, nahm die Popularität von As als Mordgift stark ab (Gorby 1988).

Die toxikologisch wirksamsten As-Verbindungen liegen in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor. Das hängt mit deren Reaktivität mit schwefelhaltigen Verbindungen und der Erzeugung von reaktiven Sauerstoffspezies zusammen (Hughes et al. 2011). Das Gas Arsin (AsH_3) ist die giftigste As-Verbindung, gefolgt von anorganischen dreiwertigen Verbindungen, organischen dreiwertigen Verbindungen, anorganischen fünfwertigen Verbindungen, organischen pentavalenten Verbindungen und elementarem As (Gorby 1988).

Arsen steht auf der aktuellen Prioritätenliste giftiger Substanzen der „Agency for Toxic Substances and Disease Registry“ (ATSDR 2011) an erster Stelle. Diese Liste stuft gefährliche Abfallsubstanzen in den USA nach ihrer potentiellen Bedrohung der menschlichen Gesundheit ein, basierend auf deren bekannter oder zu erwartender Toxizität sowie der Exposition des Menschen. Arsen besitzt die höchste Toxizitätseinstufung und kann den Menschen in erhöhten Dosen über Nahrung, Boden, Wasser und Luft schädigen. Bereits 60-120 mg Arsentrioxid können tödlich sein (Centeno et al. 2006).

Das hohe gesundheitsgefährdende Potential von As ergibt sich nicht nur aus seiner akuten Toxizität, auch die dauerhafte Aufnahme geringer As-Konzentrationen verursacht eine Reihe von Krankheiten, wie z.B. Herz-Kreislauf- und Gefäßerkrankungen, neurologische Effekte,

Diabetes, Hörverlust sowie krebserzeugende Effekte (Bencko et al. 1977; Chen & Lin 1994; Rahman et al. 1998; ATSDR 2007). Arsen ist das einzige Element, für das es ausreichende Beweise dafür gibt, dass es sowohl nach Inhalation als auch nach der Aufnahme durch die Nahrung krebserregend sein kann (Naidu et al. 2006). Die toxische Wirkung von As hängt dabei von der Expositions menge, -häufigkeit und -dauer, der biologischen Spezies, Alter, Geschlecht sowie individuellen Anlagen ab (ATSDR 2007).

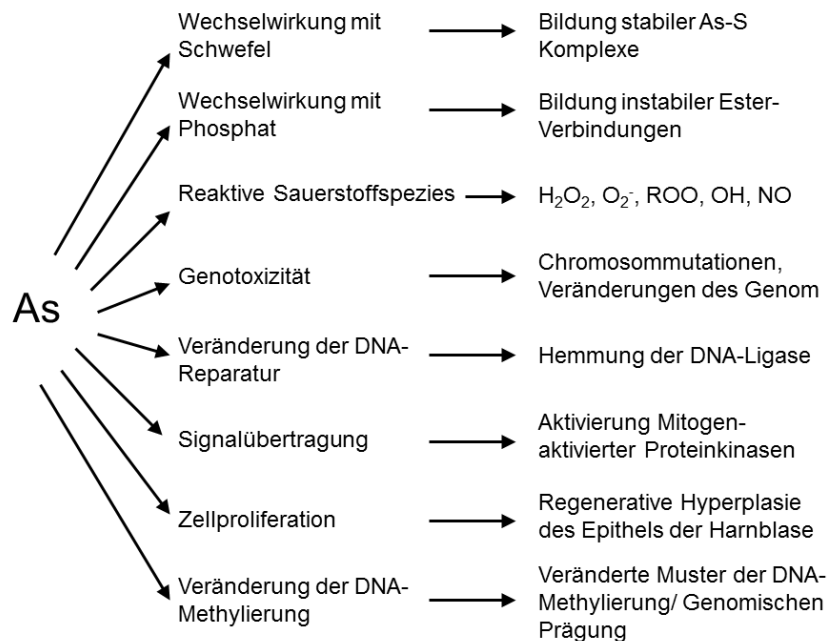


Abbildung 1-1: Vorgeschlagene Wirkungsmechanismen von As und Beispiele für daraus resultierende biochemische Effekte (verändert nach Hughes et al. 2011).

Heutzutage ist die Gefährdung der menschlichen Gesundheit zumeist nicht durch anthropogene Aktivitäten verursacht, sondern durch natürliche Kontamination von Trinkwasserquellen durch arsenreiche geologische Schichten. Viele Studien über Folgen der Langzeitaufnahme von As von über 50 $\mu\text{g/l}$ im Trinkwasser berichten von äußerlich sichtbaren Hautkrankheiten wie Melanose, Keratose und Hautkrebs, aber auch Leber-, Lungen-, Blasen- und Nierenkrebs (z.B. Chen et al. 1992; Hopenhayn-Rich et al. 1998; Karim 2000; Anawar et al. 2002).

Arsen wurde und wird allerdings auch in der Medizin schon vielfach als Medikament eingesetzt (Knowles & Benson 1983; Bode & Dong 2002; Miller et al. 2002). Die Eigenschaft des As, sowohl als Gift als auch heilend zu wirken, wird schon seit langem untersucht. Der menschliche Körper kann As durch eine Vielzahl von Mechanismen metabolisieren (Abbildung 1-1), z.B. durch die Bindung an Proteine, Methylierung sowie Oxidations- und Reduktionsreaktionen (Carter et al. 2003). Die genauen Details der

biochemischen Mechanismen sind allerdings sehr komplex und noch nicht vollständig bekannt.

Zwei biochemischen Mechanismen wird die toxische Wirkung von As vor allem zugeschrieben:

1. Reduzierte As-Verbindungen haben eine große Affinität zu S. Das führt zu dessen Bindung an die Dithiolgruppen (-SH)₂ der Proteine. Vermutlich stört diese Bindung die Pyruvatdehydrogenase und andere Enzymaktivitäten und führt zu einer verminderten Zellatmung und mitochondrialer Toxizität (Knowles & Benson 1983; O'Day 2006).
2. Arsensäure besitzt eine große Ähnlichkeit mit Phosphorsäure. Substituiert nun As das Phosphat in der ADP (Adenosindiphosphat) während der Synthese des ATP (Adenosintriphosphat), so bildet sich eine gemischte Arsenat-Phosphat-Bindung, welche leicht hydrolysiert, da Ester mit As(V) wesentlich schneller hydrolysieren als Phosphatester. Die Folge ist die Unterbrechung der ATP-Synthese (Dixon et al. 1977; Carter et al. 2003).

Diese beiden Mechanismen erklären allerdings nicht alle bekannten Wirkungsmechanismen von As im Körper (Miller et al. 2002; Carter et al. 2003). Es ist außerdem bekannt, dass As im Körper zur Bildung reaktiver O- und N-Verbindungen führt sowie auch Zink verdrängen kann, wodurch sich viele der in Abbildung 1-1 dargestellten Wirkungsmechanismen erklären lassen (Hughes et al. 2011).

Aufgrund der hohen Toxizität des As wurden zum Schutz der Menschen welt- und deutschlandweit verschiedene Grenz- und Richtwerte für As festgelegt. Eine Richtlinie der Europäischen Union (EU) von 1999 schreibt EU-weit für Trinkwasser einen Höchstwert von 10 µg/l vor (EG 1998). In Deutschland ist dieser Grenzwert über die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2011) festgesetzt. Dieser Wert wird auch von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfohlen (WHO 2008).

Für die As-Konzentrationen in Böden gibt es in Deutschland derzeit keine Grenzwerte. Es bestehen allerdings Prüfwerte, bei deren Überschreitung eine Einzelfallabschätzung bezüglich der Gefährdung vorgenommen wird. Diese Prüfwerte liegen für As bei der Untersuchung des Wirkungspfad Boden-Mensch zwischen 25 mg/kg für Kinderspielplätze und 140 mg/kg in Industrie- und Gewerbegrundstücken. Der Prüfwert für den Übergang Boden-Nutzpflanze liegt bei 50 mg/kg oder 200 mg/kg je nach Landnutzung und Bodenverhältnissen (BBodSchV 2012).

1.3 Arsenvorkommen in Böden

Arsen in Böden entstammt zum einen aus dem Grundgestein, aus dem der Boden gebildet wurde, und menschlichen Aktivitäten, welche unter Abschnitt 1.1 beschrieben wurden. Gesteinsbildende Minerale enthalten As-Konzentrationen von 0,02-41 mg/kg As, wobei die Höchstkonzentrationen in Magnetiten und Ilmeniten vorkommen (Onishi 1969).

Die mittlere Konzentrationen von As in der Erdkruste liegen zwischen 1,5 und 13 mg/kg, wobei Schiefergestein die höchsten Konzentrationen aufweist (Vinogradov 1959; Onishi 1969). Durch die Akkumulation während der Verwitterung und durch Ortsveränderungen durch kolloidale Fraktionen reichert sich As im Boden an (Yan-Chu 1994).

Die As-Konzentrationen in Böden liegen im Mittel bei 2-20 mg/kg und erreichen Maximalwerte von über 600 mg/kg (Yan-Chu 1994). In unkontaminierten Böden kommt As typischerweise im Konzentrationsbereich von 0,1-55 mg/kg vor (Tanaka 1988).

In Regionen mit zeitnahe oder temporären Vulkanismus, z.B. Colorado, Mexiko, Italien oder Japan, liegt die durchschnittliche As-Konzentration bei 20 mg/kg (Vinogradov 1959). Böden aus verschiedenen magmatischen Gesteinen unterscheiden sich in ihren As-Konzentrationen, Böden aus Basalt enthalten mehr As als jene aus Granit (Yan-Chu 1994). In magmatischen Sulfiden oder Eisenerzen kommt As konzentriert vor. Wenn Böden mit diesen Erzen angereichert sind, ist deren As-Konzentration zumeist höher als in normalen Böden (Tanaka 1988). Während der Bildung von Sedimentgesteinen reichert sich As durch Ausfällungen von Fe-Hydroxyden und Sulfiden an (Yan-Chu 1994). Daher haben Böden, die aus Sedimentgestein gebildet werden, oft höhere As-Konzentrationen als Böden aus magmatischen oder metamorphen Gesteinen (Tanaka 1988).

Um arsenhaltige Lagerstätten herum bildet As im Boden Dispersionshöfe, besonders wenn gut entwickelte eisenhaltige Horizonte vorhanden sind, was bei der Exploration von Lagerstätten von Nutzen ist (Tanaka 1988).

Generell sollte As in den meisten natürlichen Böden vor allem in den B-Horizonten vorzufinden sein, weil diese natürlicherweise den größten Anteil an Fe-Oxiden enthalten, an denen As sorbiert wird (Tanaka 1988). Beispiele hierfür sind Böden über Braunem Jura und Oberem Lettenkeuper im Karlsruher Raum, wo die Konzentration von As im Oberboden kleiner ist als die im Unterboden (Berg 2009).

Trotzdem finden sich häufig Anreicherungen von As in den Oberböden, was sich meist auf die Verwendung arsenhaltiger Pestizide oder anderer atmosphärischer Einträge, z.T. auch Einträge von As über große Strecken, zurückführen lässt (z.B. Bishop & Chisholm 1962;

Steinnes 1987; Loska et al. 2003). Böden können bedeutende Senken für As sein (Smith et al. 1998; Chen et al. 2002; Pal et al. 2002; González et al. 2006).

Arsen kommt in Böden vor allem in anorganischer Form vor, entweder als As(V) oder As(III) (Masscheleyn et al., 1991). As(V) ist zumeist unter oxidischen Bedingungen ($E_h > 200$ mV; pH 5-8) anzutreffen, As(III) dominiert unter anoxischen Bedingungen (Masscheleyn et al. 1991). Sowohl As(V) als auch As(III) können verschiedenen chemischen oder mikrobiellen Reaktionen, wie Oxidation bzw. Reduktion oder Methylierung, unterliegen (Cheng & Focht 1979; Masscheleyn et al. 1991, Macur et al. 2003). Eine genauere Beschreibung verschiedener As-Spezies findet sich unter 1.4. Die Spezisierung von As ist bedeutsam für deren Mobilität im Boden. So werden methylierte As-Spezies, je nach Methylierungs- und Reduktionsgrad, schlechter an der Festphase sorbiert oder als Gas in die Atmosphäre abgegeben (siehe 1.4).

In Böden bildet As Feststoffe mit Fe, Al, Ca, Mn, S und Ni. Diese Verbindungen mit Ausnahme von As_2S_3 weisen Löslichkeiten von $<0,05$ mg/l auf (Gupta & Chen 1978). Die Form von As, die man in einem bestimmten Boden vorfindet, und die gelösten As-Konzentrationen werden von Redoxbedingungen, pH-Wert, biologischer Aktivität und Adsorptionsreaktionen kontrolliert (Bhumbla & Keefer 1994; Yan-Chu 1994), nicht aber vom Lösungsgleichgewicht (Bhumbla & Keefer 1994). Die Sorption von gelöstem As wird im folgenden Abschnitt behandelt.

1.3.1 Sorption von Arsen in mineralischen Böden

Verschiedene Studien über die Sorption von As an synthetische Phasen, wie z.B. Al- und Fe-oxiden (z.B. Sun & Doner 1996; Halter & Pfeifer 2001; Goldberg 2002), oder Böden (z.B. Livesey & Huang 1981; Lombi et al. 1999; Wenzel et al. 2001; Zhang & Selim 2005; Cloy et al. 2009), sind bereits durchgeführt worden. Es wurde nachgewiesen, dass As eine hohe Affinität zu oxidischen Oberflächen besitzt, die Bindung allerdings von pH-Wert, Redoxbedingungen, konkurrierenden Ionen und der Beschaffenheit der Mineraloberfläche abhängig ist (Smith et al. 1999b; Chiu & Hering 2000; Adriano 2001).

Sowohl an Fe- als auch an Al-Oberflächen kann As einer spezifischen Sorption (Chemisorption) ausgesetzt sein. Al-Oberflächen scheinen dabei vor allem in sauren Böden von Bedeutung zu sein (Sadiq 1997). Eisenoxidoberflächen scheinen As besonders effektiv zu sorbieren und dabei stabile Oberflächenkomplexe zu bilden (Fendorf et al. 1997; Raven et al. 1998). Durch eine Ligandenaustauschreaktion werden dabei OH-Gruppen der Oxidoberfläche ersetzt und bilden kovalente Bindungen, die sogenannten innersphärischen Komplexe (Sun & Doner 1996; Fendorf et al. 1997). In Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung werden z.B.

monodentate, bidentate sowie auch mononukleare und binukleare Oberflächenkomplexe ausgebildet (Fendorf et al. 1997, Grafe et al. 2002). Bei niedrigen pH-Werten zeigten Böden mit hohen Fe-Konzentrationen die schnellste Sorption (Lombi et al. 1999) und die höchste Adsorptionskapazität für As(V) (Smedley & Kinniburgh 2002). Pakholkor et al. (1980) stellten eine kurze Anordnung der Sorptionskapazitäten verschiedener Hydroxide und Oxide auf, wonach $\text{Fe}(\text{OH})_3$ am stärksten sorbiert, gefolgt von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$.

Unter anoxischen Bedingungen wird bereits an Fe- und Mn-Oxiden sorbiertes As durch Desorption und die Auflösung der Minerale freigesetzt (Smedley & Kinniburgh 2002).

Im Vergleich dazu sind As-Komplexe mit Al-Oxiden unter den meisten pH-Bedingungen stabiler. Möglicherweise wird das Verhalten von As von Al-Oberflächen kontrolliert, wenn Al zu gleichen Teilen mit Fe-Oxiden auftritt (Halter & Pfeifer 2001). Allerdings wurde der Einfluss von Al als As-Bindungspartner in natürlichen Böden noch nicht hinreichend untersucht.

Organische Substanz scheint die As-Sorption vor allem dann zu beeinflussen, wenn sie in gelöster Form auftritt (Xu et al. 1988; Wenzel et al. 2002; Ko et al. 2004; Wang & Mulligan 2006). In verschiedenen Studien wurden Organo-Arsen-Komplexe nachgewiesen, allerdings nur in den Lösungsphasen (Grafe et al. 2002; Ko et al. 2004; Campbell et al. 2008). Es werden verschiedene Bindungsformen von As an die organische Substanz vorgeschlagen, z.B. über Phenol-, Amino-, Thiol- oder Carboxylgruppen der organischen Substanz, wie auch Bindung über Metallbrücken, im besonderen Fe-Brücken (Thanabalasingam & Pickering 1986; Redman et al. 2002; Buschmann et al. 2006; Sharma et al. 2010). Eine dominierende Rolle der organischen Bodensubstanz konnte allerdings bisher nicht nachgewiesen werden, vor allem wenn effektive Sorbenten wie Fe-Oxide im Boden vorhanden sind (Livesey & Huang 1981; Wenzel et al. 2001).

Weitere As-Sorbenten in Böden sind Carbonate und Tonminerale. Carbonate können eine wichtige Rolle in alkalinen Böden spielen, besonders wenn die Sorptionsfähigkeit der Fe- oder Mn-Oxide und -Hydroxide erschöpft ist (Woolson et al. 1971; Di Benedetto et al. 2006). Arsenit kann in die Gitterstruktur von Calcit eingeschlossen und so immobilisiert werden (Di Benedetto et al. 2006). Der isoelektrische Punkt von CaCO_3 liegt beispielsweise zwischen 7 und 8 (Parks 1967). Das bedeutet, dass CaCO_3 bei einem pH-Wert unter 8 positiv geladen ist, also in alkalinen Böden einen Einfluss auf die Sorption von As haben sollte. Es zeigte sich auch, dass die Sorption von Arsenat an Carbonat in einem pH-Bereich von 6-10 ansteigt und bei 10-12 das Maximum erreicht (Goldberg & Glaubig 1988). Allerdings liegt der natürliche pH-Wert von kalkhaltigen Böden bei 7,3-8,2 (Christians 1990), so dass die Sorptionsmaxima

wahrscheinlich eher selten erreicht werden. Roman-Ross et al. (2006) zeigen außerdem, dass der As-Rückhalte Mechanismus an Calcit sich mit ansteigenden As(III)-Konzentrationen von Adsorption in Kopräzipitation ändert, welche ebenfalls zur Rückhaltung von As beiträgt.

Tonminerale sind Schichtsilikate, deren Ladung stark vom Boden-pH abhängt. Die Ladungsnullpunkte für Kaolinit und Montmorillonit liegen in einem pH-Bereich 3-5 (Parks 1967), d.h. in sauren Böden tritt bei diesen Tonmineralen eine positive Ladung auf und diese können As sorbieren (Greenland 1975; Stumm 1992). Für Kaolinit, Montmorillonit und Illit wurde auch eine bessere Sorption von Arsenat bei sauren pH-Werten ($\text{pH} < 7$) ermittelt (Frost & Griffin 1977; Goldberg & Glaubig 1988; Xu et al. 1988; Manning & Goldberg 1997b; Goldberg 2002). Die Sorption von Arsenit kann dagegen bei Kaolinit und Illit bis zu einem pH-Wert von 9 ansteigen (Frost & Griffin 1977; Manning & Goldberg 1997; Goldberg 2002). Die Sorption von As aus der Bodenlösung an Tonminerale findet wahrscheinlich über unspezifische Sorption oder Ligandenaustausch statt (Frost & Griffin 1977).

Außerdem scheint die Desorption des As stark von Alterungsprozessen der Minerale beeinflusst zu sein, d.h. mit ansteigender Dauer zwischen Sorption und Desorption wurden weniger As(III) und As(V) desorbiert. Als mögliche Ursachen hierfür wurde zum einen die Diffusion des As in die Poren der Tonaggregate angegeben, zum anderen die Möglichkeit der Dehydrierung von As an den Tonoberflächen, welche zu einer stärkeren Bindung von As(III) und As(V) führt (Lin & Puls 2000). Fordham und Norrish (1979) fanden heraus, dass die Sorption von As an Ton vor allem von dessen Oberflächenbeschichtung mit Fe-Oxiden abhängig ist, wobei es sich um Partikel in einer Größenordnung von $< 2 \mu\text{m}$ handelt.

Unter anoxischen Bedingungen kontrollieren wahrscheinlich Metallsulfide die As-Freisetzung. In Flusssedimenten steuern dann Sulfide das Lösen und die Verteilung von As im Sediment sowie dessen Speziation und Freisetzung an das angrenzende Grundwassersystem (Moore et al. 1988). Arsen kann an Pyrit sorbiert werden oder mit Pyrit ausfallen, aber auch andere Arsenosulfide, z.B. Oberflächenausfällungen von Arsenopyrit (FeAsS), Auripigment (As_2S_3) oder Skorodit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), bilden (Moore et al. 1988; Morse 1993; Newman et al. 1997; McArthur et al. 2001; Bostick & Fendorf 2003). Diese metastabilen Sulfide können unter zunehmend oxidativen Umweltbedingungen instabil werden (Berner 1984; Morse 1993).

Vorraussetzungen für den starken Einfluss der Eisensulfidminerale sind allerdings ausreichende hohe pH-Werte (> 5) sowie As- und S-Konzentrationen in der Lösung (Bostick and Fendorf, 2003). Hohe Sorptionsraten von As an Magnetkies (FeS) und Pyrit (FeS_2) wurden bei pH-Werten von > 5 bis 6 ermittelt (Bostick & Fendorf 2003).

Sowohl As(III) als auch As(V) werden an Mineraloberflächen sorbiert, aber sie zeigen verschiedenes Sorptionsverhalten. Generell ist die Sorption von Arsenat an Fe- und Al-Oxiden mit einem Sorptionsmaximum bei einem pH-Wert von 4 (3–5) gegeben, wohingegen Arsenit sein Sorptionsmaximum bei einem pH-Wert bei 7-8,5 einnimmt (Goldberg 2002). Die Abhängigkeit der Sorption des As von der Spezifizierung und vom pH-Wert steht im Zusammenhang mit der Oberflächenbeschaffenheit der Sorbenten.

Die Arsenige Säure (H_3AsO_3) ist eine schwache Säure mit der ersten Dissoziationskonstante (pK_s) bei 9.2 (Abbildung 1-3). Am Beispiel von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zeigt sich allerdings, dass die Energie, die während der Adsorption freigesetzt wird, groß genug ist, um die Säure zu dissoziieren. Das entstandene Proton wird genutzt, um die OH-Gruppe der koordinierenden Schicht an der Oberfläche zu entfernen. Es entsteht eine Sorptionstelle für das Anion und macht somit die Sorption auch dann möglich, wenn die Oberfläche negativ geladen ist. Wie leicht ein Proton von undissoziierter Säure in Lösung entfernt werden kann, ist abhängig von pH-Wert der Lösung. Bei pH 7 ist die Substitution der OH-Gruppe durch die Arsenige Säure energetisch bevorzugt, so dass dort das Adsorptionsmaximum liegt (Pierce & Moore 1982).

As(V) hat pK_s -Werte bei 3,6, 7,3 und 12,5, tritt also in einem weiten pH-Bereich geladen auf. Daher wird es von der Oberflächenladung eines Sorbenten mehr beeinflusst als As(III). Die Sorption von Arsenaten an verschiedenen Sorbenten nimmt mit steigendem pH-Wert ab, mit einem Sorptionsoptimum bei pH 4 (Pierce & Moore 1982; Smith et al. 1999b; Goldberg 2002).

So hemmt z.B. ein Anstieg gelöster organischer Substanz in der Lösung die Sorption von As(V), wahrscheinlich auf Grund der steigenden Ionenstärke in der Bodenlösung (Bowell 1994; Smith et al. 1999b; Bauer & Blodau 2006). Dieser Effekt ist beim ungeladenen As(III) wesentlich geringer. Die Abhängigkeit von der Ionenstärke zeigt sich vor allem bei Ionen, die außersphärische Komplexe über elektrostatische Beziehungen bilden (Stumm 1992). Diese Art der Adsorption wird auch als Physisorption bezeichnet (Wedler 1970). Die Bildung von innersphärischen Komplexen, welche der Chemisorption zugeordnet werden, sollte unabhängig davon sein (Stumm 1992)

Als Ursache für die geringere Sorption von As in Anwesenheit von gelöster organischer Substanz wurde allerdings auch die Bildung von As-DOC-Komplexen diskutiert (Rothwell et al. 2009; Warwick et al. 2005; Ko et al. 2007), welche zu einem erhöhten Austrag von As aus Böden führen können. Ein weiterer Unterschied in der Sorption von As(III) und As(V) könnte in der Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung liegen. So zeigten sich bei einem $\text{pH} > 4,6$ für die Sorption an Schwermanit bei geringen Beladungen eine geringere Affinität für die

Sorption von As(III) als von As(V) und bei hohen Beladungen eine höhere Affinität für As(III) im Vergleich zu As(V) (Burton et al. 2009).

Die Physisorption von As sollte schnell ablaufen, die Chemisorption eher etwas langsamer (Sadiq 1997). So wurde in verschiedenen Arbeiten festgestellt, dass die anfängliche Sorption von As(V) und As(III) in Böden sehr schnell verläuft. In einer Untersuchung von vier australischen Böden wurde das Sorptionsgleichgewicht innerhalb von 1 h erreicht, danach sorbierte As ganz langsam weiter (Smith et al. 1999a). In verschiedenen Böden aus West-Virginia wurden innerhalb von 0,5 h 80% des zugebenen As(III) sorbiert (Elkhatib et al. 1984). Auch für die Sorption an Goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde ein ähnlicher Effekt gemessen, die anfängliche Arsenat-Sorption betrug bei einem pH-Wert von 6 innerhalb 1 h über 93% , nach einem Jahr waren fast 100% sobiert (O'Reilly et al. 2001). Ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen an amorphen Fe-Oxiden, wobei 90% des As(III) nach 15 min unter Rühren sorbiert waren (Pierce & Moore 1980). Versuche mit As(V) und Ferrihydrit führten zu einer ersten schnellen Sorption des As(V) innerhalb von fünf Minuten und einer anschließenden, langsam verlaufenden Sorption (Fuller et al. 1993).

Sorptions- und anschließende Desorptionsprozesse von As zeigen oft charakteristische Verläufe, die sich voneinander unterscheiden. Ein solches Verhalten wird als Hysterese bezeichnet. Von signifikanten Unterschieden zwischen Sorption und Desorption von As wurde sowohl für verschiedene Mineraloberflächen (z.B. Fuller et al. 1993; Lin & Puls 2000; O'Reilly et al. 2001; Bostick & Fendorf 2003) als auch für Böden (Elkhatib et al. 1984; Zhang & Selim 2005) berichtet. Die Ursachen sind noch nicht erforscht, aber verschiedene Theorien wurden diskutiert:

- 1.) Diffusionsprozesse: Hysterese im Zusammenhang mit Physisorption, z.B. durch Van-der-Waals-Kräfte, ist in der Regel verbunden mit kapillarer Kondensation in mesoporösen Strukturen (Sing et al. 1985). Fuller et al. 1993 erwägen, dass sich während der Desorption innerhalb von Ferrihydrit-Aggregaten verschiedene Diffusionsgefälle von Arsenat ausbilden, und zwar sowohl in das Aggregat hinein als auch wieder heraus.
- 2.) Verschiedene Bindungsmechanismen: Grossl et al. (1997) schlagen vor, dass die Sorption von As-Oxianionen (H_2AsO_4) an Goethit in zwei Schritten abläuft, wobei zuerst ein monodentater und anschließend ein bidentater Oberflächenkomplex ausgebildet werden. Bei der Desorption läuft dieser Prozess rückwärts. Die verschiedenen Reaktionen weisen dabei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten auf, wobei die Desorption langsamer verläuft als die Sorption.

- 3.) Bindungsstärke: Bei der Sorption von As an Ferrihydrit sowie auch FeS und FeS₂ geht man davon aus, dass starke innersphärische Komplexe des As Ursache für die auftretende Hysterese bei der Desorption sind (Bostick & Fendorf 2003; Herbel & Fendorf 2006).

Nicht nur in der Sorption, auch bezüglich der Hysterese gibt es Unterschiede für As(III) und As(V). So berichten Hebel und Fendorf (1994), dass nach der Sorption gleicher Konzentrationen von As(III) und As(V) an Sand mit einer Ferrihydritummantelung eine wesentlich größerer Anteil As(III) wieder desorbiert wurde (obwohl mehr As(III) sorbiert wurde).

Neben der Sorption und Desorption von As in Böden kann es auch zu Ausfällungs- und Lösungsprozessen kommen. Thermodynamische Berechnungen lassen vermuten, dass in sauren oxischen und suboxischen Böden Fe-Arsenate (Fe₃(AsO₄)₂) die As-Löslichkeit kontrollieren können, während in anoxischen Böden Sulfide von As(III) die Konzentrationen in den Lösungen kontrollieren. In alkalischen, sauren, oxischen und suboxischen Böden können Ausfällungen von Fe- und Ca-Arsenaten die As-Konzentrationen der Lösungen bestimmen (Sadiq 1995). Freilandbeobachtungen führten allerdings zu dem Schluss, dass die direkte Ausfällung von diskreten As-Festphasen nur in kontaminierten Böden zu erwarten ist (Sadiq 1995). Man nimmt an, dass sich As schrittweise an Kolloidoberflächen ansammelt, bis die Konzentrationen für die Ausfällung diskreter oder gemischter As-Phasen ausreichen (Sadiq 1995).

Zur sogenannten Kopräzipitation kommt es z.B., wenn ein sorbierendes Ion, während der Lösung und Ausfällung von Fe(III), in der Lösung vorhanden ist. Das Ion kann an der Oberfläche von Kristalliten sorbieren, bevor Aggregate gebildet werden (Fuller et al. 1993). Bei der Sorption von As an Ferrihydrit führt möglicherweise die langsame Auflösung der Ferrihydrite zur Komplexierung und Ausfällung von As mit dreiwertigem Fe (Abbildung 1-2) (Jia et al. 2007).

Bostick und Fendorf (2003) stellten fest, dass die Sorption von As(III) an FeS und FeS₂ eine FeAsS-ähnliche Oberflächenausfällung hervorruft. Die Zugabe von Sulfid zu einem System, in dem As(III) an FeS₂ sorbiert, kann also dazu führen, dass stabile Arsensulfide, wie z.B. Auripigment, ausfallen (Bostick & Fendorf 2003). Die Ausfällungsreaktionen beeinflussen die Rückhaltung von As immens, da z.B. die Sorption von As(III) bei niedrigen pH-Werten gering ist, anders als wenn Hydroxidminerale als Sorbenten vorhanden sind (Bostick & Fendorf 2003). Das Altern des Kopräzipitats kann z.B. auch eine Freisetzung von As zur Folge haben (Fuller et al. 1993).

Die verschiedenen Sorptionscharakteristika spielen eine Rolle, wenn z.B. das Potenzial sulfidischer Mineralien für die As-Freisetzung bewertet werden soll (Bostick & Fendorf 2003).

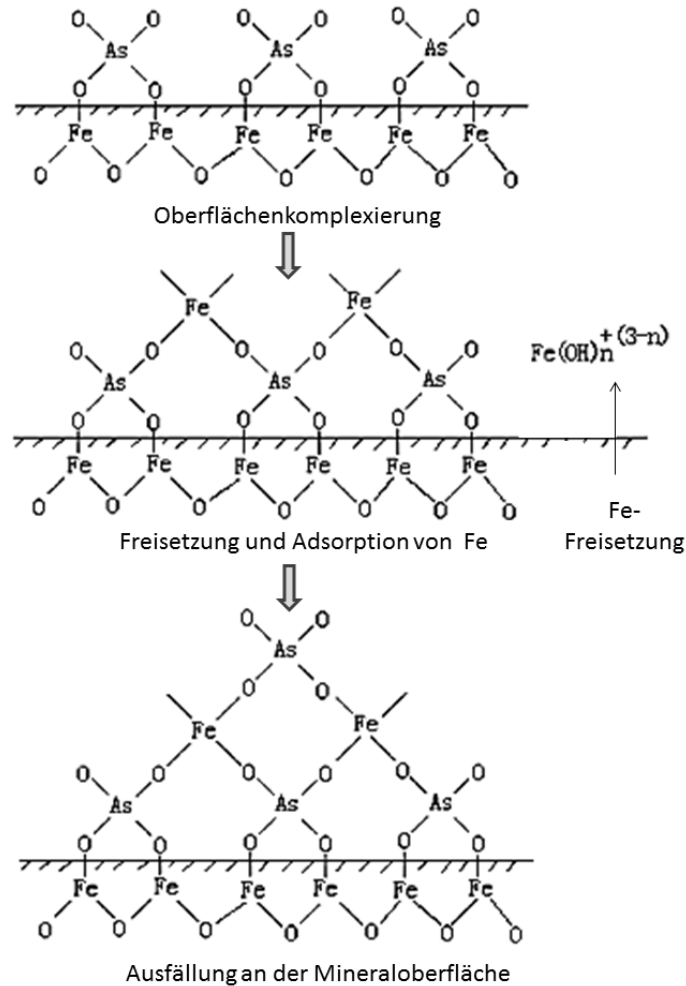


Abbildung 1-2: Schema der Entwicklung von bidendaten Oberflächenkomplexen von As(V) an Ferrihydrit zur Ausfällung von Fe-As an der Oberfläche (verändert nach Jia et al. 2007).

1.4 Arsenspeziierung in der Lösungsphase

Arsen kommt in vier Oxidationsstufen vor +V, +III, 0 and -III (Sharma & Sohn 2009). Unter natürlichen Bedingungen sind O und S die Hauptbindungspartner für As (O'Day 2006). Die entstehenden Oxide oder Sulfide sind positiv polarisiert und zeigen den metallischen Charakter des As. Es kommt aber auch wie ein Nichtmetall an Wasserstoff oder Metalle gebunden vor. Diese Metallarsenide sind negativ polarisiert (Wiberg 1995). Metallkomplexe, z.B. mit Ca, Mg, Fe, liegen zumeist als Minerale vor, in geringen Konzentrationen können sie

aber auch gelöst auftreten (Robins 1981; Krause & Ettel 1989; Bothe & Brown 1999; Magalhaes 2003; Lide 2005).

Es gibt in der Natur eine große Vielzahl löslicher As-Spezies, Verbindungen mit H, O, C oder S als funktionelle Gruppen, wie z.B. CH_4 und SH (Saxena et al. 2004).

In der Natur sind unter oxidierenden Bedingungen H_2AsO_4^- und HAsO_4^{2-} die am häufigsten auftretenden gelösten As-Spezies (Oremland & Stolz 2003). Unter reduzierenden Bedingungen bei pH-Werten kleiner 9,2 ist das ungeladene H_3AsO_3 die dominierende Spezies (Sharma & Sohn 2009) (Abbildung 1-3).

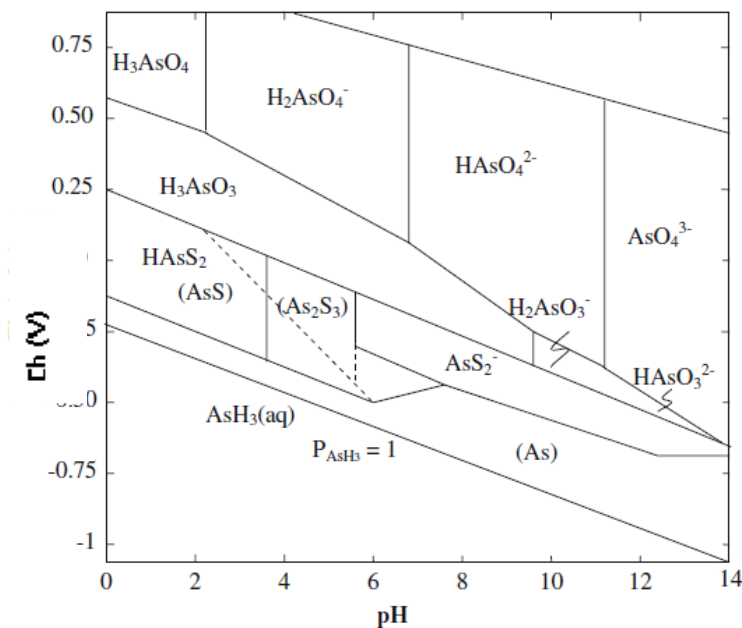


Abbildung 1-3: Stabilitätsfelder gelöster As-Spezies in Abhängigkeit von Redoxpotential und pH-Wert, bei 25°C und 101.3 kPa (verändert nach Ferguson & Gavis 1972).

Bakterien sind in der Lage, sowohl As(V) zu reduzieren als auch As(III) zu oxidieren (Liao et al. 2011; Macur et al. 2004). Neben der reinen Detoxifizierung können einige Bakterien aus diesen Prozessen Energie gewinnen (Oremland & Stolz 2005). Auch manche Prokaryoten nutzen Arsenate als terminalen Elektronenakzeptor, andere nutzen Arsenit als Elektronendonator, um Energie zu gewinnen (Řezanka & Sigler 2008). Höchstwahrscheinlich treten sowohl As(V)-Reduzierer als auch As(III)-Oxidierer ubiquitär in Böden auf und existieren nebeneinander (Macur et al. 2004).

Natürlich vorkommende As-Spezies in Gewässern sind außerdem verschiedene organische As-Verbindungen, wie z.B. methylierte Spezies, beispielsweise Arseno-Zucker, oder As-S-Spezies, wie z.B. thiolisierte As-Verbindungen (Oremland & Stolz 2003; Planer-Friedrich et al. 2007; Eiche 2009; Sharma & Sohn 2009). Die meisten dieser Spezies, mit Ausnahme der Thioarsenate, wurden auch in der terrestrischen Umwelt gefunden, zudem auch

verschiedenste Phenylarsenverbindungen (Kuehnelt et al. 1997; Geiszinger et al. 2002; Kuehnelt & Goessler 2003; Dembitsky & Levitsky 2004; Huang et al. 2011).

Häufig natürlich vorkommende As-Spezies, welche auch in dieser Studie untersucht wurden, finden sich in Tabelle 1-1. Die Entstehung und Eigenschaften der methylierten Spezies werden in Kapitel 1.4.2 und 1.4.3 beschrieben.

Tabelle 1-1: Natürlich vorkommende As-Spezies die in dieser Studie näher untersucht wurden

Pentavalent		Trivalent	
Anorganische Spezies			
Arsensäure	H ₃ AsO ₄	Arsenige Säure	H ₃ AsO ₃
		Arsin	AsH ₃
Organische Spezies			
Methylarsonsäure (MMA(V))	CH ₄ AsO ₃	Monomethylarsin (MMA(III))	CH ₅ As
Dimethylarsinsäure (DMA(V))	C ₂ H ₇ AsO ₂	Dimethylarsin (DMA(III))	C ₂ H ₇ As
Trimethylarsinoxid (TMAO)	C ₃ H ₉ AsO	Trimethylarsin (TMA)	C ₃ H ₉ As
Tetramethylarsonium (ion) (TETRA)	C ₄ H ₁₂ As		
Arsenobetain (AsB)	C ₅ H ₁₁ AsO ₂		
Arsenocholin (AsC)	C ₅ H ₁₄ AsO ⁺		

Die Biosynthese von organischen As-Verbindungen wurde für eine große Zahl von Mikroorganismen, Invertebraten, Vertebraten und auch Pflanzen nachgewiesen.

Arsenozucker (Abbildung 1-4) sind vor allem aus der aquatischen Umwelt bekannt. Den Großteil der Arsenozucker in marinen Proben stellen die Dimethylarsinoylriboside (Francesconi & Edmonds 1997). Es wird angenommen, dass sie im As-Zyklus von Ozeanen eine große Rolle spielen, da sie in hohen Konzentrationen in Algen und Seegras vorkommen (Edmonds et al. 1987; Madsen et al. 2000). Sie sind auch die häufigsten As-Verbindungen in höheren Wasserlebewesen (Phillips 1994).

Mikroorganismen wie Cyanobakterien oder Bakterien sind in der Lage, Arsenozucker zu synthetisieren (Koch et al. 1999). Auch wurden in der Nähe von heißen Quellen mit natürlich erhöhten As- Konzentrationen geringe Konzentrationen von Arsenozuckern in Flechten und in dem Pilz *Tarzetta cupularis* gefunden (Koch et al. 1999). Arsenozucker wurden auch in landlebenden Flechten, Pilzen und grünen Pflanzen gefunden (Kuehnelt & Goessler 2003). Den ersten Nachweis für terrestrischer Tiere, die Arsenozucker produzieren, veröffentlichten

Geiszinger et al. (2002). Sie wiesen nach, dass PO_4 -Arsenozucker in *Lumbricus terrestris* mit 55% den größten Anteil des extrahierbaren As einnahm. In die Böden gelangen Arsenozucker wahrscheinlich über Tiere und Pflanzen, welche nach deren Absterben eingelagert und zersetzt werden, wodurch die organischen As-Verbindungen freigesetzt werden (Huang et al. 2011). Arsenozucker kann sowohl zu Arsenocholin als auch zu Arsenobetain abgebaut werden (Norin et al. 1983; Phillips 1990).

Für die Bildung von Arsenobetain werden aber noch andere Wege ohne die Vorstufe des Arsenozuckers vorgeschlagen (Edmonds & Francesconi 2003). AsB zeigt ein nahezu ubiquitäres Vorkommen in Meereslebewesen (Shibata et al. 1992; Francesconi & Edmonds 1994), wurde aber auch in Süßwasseralgen und Fischen nachgewiesen, allerdings nur in kleineren Anteilen (Shiomi et al. 1995; Gomez-Ariza et al. 2000). Arsenobetain wurde auch vielfach in der terrestrischen Umwelt nachgewiesen, so zum Beispiel in verschiedenen Wiesenpflanzen, Pilzen, Ameisen und auch in Böden (Byrne et al. 1995; Kuehnelt et al. 1997; Geiszinger et al. 2002; Huang & Matzner 2006; Huang & Matzner 2007b). Auch im menschlichen Urin kann Arsenobetain einen großen Anteil der Arsenverbindungen ausmachen (Shibata et al. 1992).

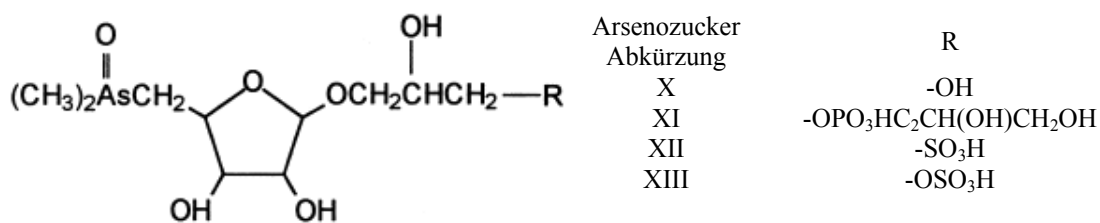


Abbildung 1-4: Strukturen verschiedener Arsenozucker und Abkürzungen der verschiedener Strukturen (nach Shibata et al. 1992).

Arsenobetain gilt als ungiftige Arsenverbindung (Kaise et al. 1985; Irvin & Irgolic 1988; Sabbioni et al. 1991). Versuche an Mäusen zeigten, dass der LD_{50} -Wert größer als 10 g/kg ist (Kaise et al. 1985). Außerdem zeigt AsB eine hohe Stabilität im menschlichen Körper und wird ausgeschieden, ohne einen Stoffwechselprozess zu durchlaufen (Ma & Le 1998). In deionisiertem Wasser wurde AsB langsam zu DMA abgebaut (Palacios et al. 1997), in Böden zeigte sich aber ein schneller Abbau mit Halbwertszeiten von 0,5 bis 1,8 Tagen (Huang et al. 2007).

Auch Arsenocholin gilt als ungiftige As-Verbindung (Christakopoulos et al. 1988; Irvin & Irgolic 1988). Nach der oralen Aufnahme wird es in verschiedenen Säugetieren und auch Fischen zumindest teilweise in das ungiftige AsB umgewandelt (Marafante et al. 1984; Francesconi et al. 1989).

AsC wurde bisher vorwiegend in Meereslebewesen wiedergefunden (z.B. Larsen et al. 1993; Kuehnelt & Goessler 2003), aber auch in einigen höheren Pilzen (Kuehnelt et al. 1997; Šlejko et al. 1997; Koch et al. 2000) und mehreren Grönpflanzen (Mattusch et al. 2000). AsC liegt dabei häufig nur in Spurenkonzentrationen vor. In verschiedenen Untersuchungen zu As-Spezies in Böden konnte bisher kein AsC gefunden werden (Pongratz 1998; Huang & Matzner 2007c; Huang & Matzner 2007b).

Unter reduzierenden Bedingungen führt die große Affinität von Sulfat zu As zur Bildung von Thioarsenat-Verbindungen (Stauder et al. 2005), so dass in sulfidischen Wässern $\geq 50\%$ arsenische Thioverbindungen auftreten (Fisher et al. 2007). Diese Verbindungen wurden mit einem Anteil von bis zu 83% des Gesamt-As in verschiedenen alkalischen Seen des Yellowstone National Parks gefunden. Dabei unterschied man sowohl Mono-, Di-, Tri-, und Tetrathioarsenate als auch methylierte Arsenothioanionen (Planer-Friedrich et al. 2007). In sauren Wässern war der Anteil der As-Thiolverbindungen geringer, aber es wurden immer noch bis zu 34% Monothioarsenate vorgefunden. Thiol-As-Verbindungen, wie z.B. Thiophosphat-Arsenoriboside wurden bereits in einigen Lebewesen, wie z.B. Braunalgen und verschiedenen Mollusken, nachgewiesen (Schmeisser et al. 2004; Raml et al. 2006; Foster et al. 2008).

Natürlich vorkommende Arsenolipide sind analog zu neutralen Fetten wie Monoglyceriden, Glycolipiden oder Phospholipiden aufgebaut. Sie wurden in geringen Mengen in Mikroorganismen, Pilzen, Flechten, Pflanzen und verschiedenen marinen Lebewesen wie Weichtieren, Schwämmen, anderen Wirbellosen sowie im Fischgewebe gefunden (Benson & Nissen 1982; Dembitsky & Levitsky 2004).

Es wird angenommen, dass Arsenolipide Endprodukte der Detoxifizierungsprozesse von Arsenat sind, welche Reduktion, oxidative Methylierung und Adenosin-Übertragung beinhalten (Dembitsky & Levitsky 2004).

Es gibt noch viele weitere As-Verbindungen, die häufig in Umwelt und biologischen Systemen gefunden werden, wie z.B. Zwischenstufen der genannten Verbindungen wie Thioarsenzucker (Conklin et al. 2006) oder Spezies wie Methylarsenit CH_3AsO_2 , Dimethylarsenit $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}$, Arsenobetain $2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{AsO}_2$, Phenylarsonsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{AsO}_3$ oder Dimethylarsinoylethanol $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{AsO}_2$ (Gong et al. 2002).

Neben den natürlich entstandenen As-Verbindungen können im Grundwasser As-Verbindungen vorkommen, die durch menschliche Kontaminationen entstanden. So bildeten sich Phenylarsenverbindungen aus den chemischen Kampfstoffen Diphenylarsinchlorid (CLARK I), Diphenylarsincyanid (CLARK II) und Phenylarsindichlorid (PFIFIKUS), welche im ersten und zweiten Weltkrieg verwendet wurden (Hempel et al. 2009).

Das Vorkommen der verschiedenen As-Spezies hängt von der As-Quelle (z.B. Untergrundgestein, Verhüttungsschlacke oder vom Menschen hergestellte As-Verbindungen) (Smedley & Kinniburgh 2002) und den Eigenschaften der vorhandenen Umwelt ab, vor allem von Redoxprozessen, pH-Werten, anorganischen Verbindungen wie Phosphat, Sulfide, Adsorptionsoberflächen und organischer Substanz (Sharma & Sohn 2009), aber auch Mikroorganismen können einen bedeutsamen Einfluss ausüben.

1.4.1 Arsenmethylierung

Die Produktion und der Transfer von Methylgruppen sind wichtige und weit verbreitete metabolische Prozesse (Bentley & Chasteen 2002). Biomethylierung wird für verschiedene Bakterien, Pilze, Pflanzen, Tiere und den Menschen als Mechanismus der Detoxifizierung von As angesehen (Bentley & Chasteen 2002), weil die meisten methylierten As-Spezies weniger toxisch sind als die anorganischen Formen (Kaise et al. 1989; Gebel 2002). Ausnahmen sind einige dreiwertige, methylierte As-Spezies, welche toxischer sind als die meisten anorganischen Spezies und schneller zu einer DNA-Schädigung führen, wie z.B. Methylarsenit, Dimethylarsenit und Methyloxoarsin (CH_3AsO) (Cullen & Reimer 1989; Styblo et al. 2000; Mass et al. 2001).

Die erste Veröffentlichung über den Prozess der As-Methylierung erschien von Challenger (1945). Er beschrieb die Produktion von Trimethylarsin, welche er anhand des Schimmelpilzes *Scopulariopsis brevicaulis* untersucht hatte (Challenger 1945). Später wurde dieser Mechanismus für verschiedene Bakterien, Hefen und Pilze nachgewiesen (Cullen & Reimer 1989).

Beim Abbaupfad nach Challenger wird zuerst die fünfwertige As-Spezies reduziert, um dann eine Methylgruppe aufzunehmen. Die verschiedenen Methylierungsschritte führen zur Bildung von Methylarsonsäure (MMA(V)), Dimethylarsinsäure (DMA(V)) und Trimethylarsinoxid (TMAO). Das Endprodukt der Methylierungsserie ist das weniger toxische und volatile Trimethylarsin (TMA) (Abbildung 1-5).

Der Reduktionsschritt im vorgestellten Mechanismus wird wahrscheinlich durch Enzyme katalysiert. Höchstwahrscheinlich sind Thiole die Reduktionsmittel, aber auch Glutathion (GSH) und Liponsäuren wurden vorgeschlagen (Cullen & Reimer 1989). Anaerobe Bakterien könnten Methylcobalamin als Elektronendonator verwenden (Paez-Espino et al. 2009).

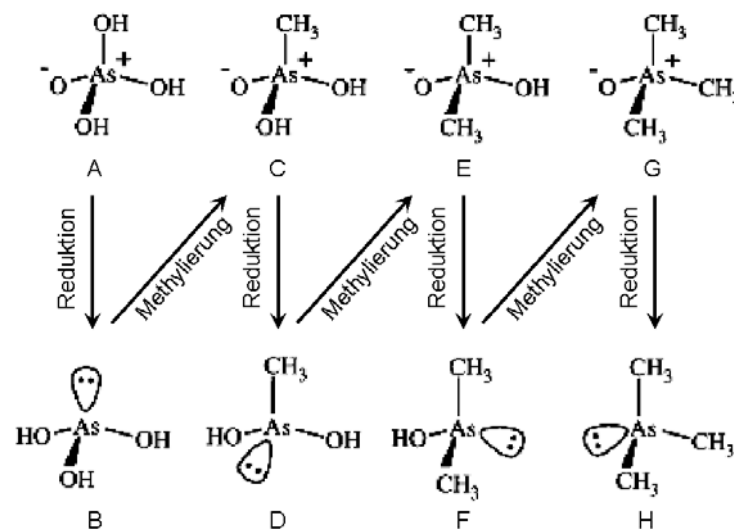


Abbildung 1-5: Mechanismus der As-Methylierung nach Challenger mit S-Adenosylmethionin (SAM) als Methyl donor; (A) Arsensäure, (B) Arsenige Säure, (C) Methylarsonsäure, (D) Methylarsenit, (E) Dimethylarsinsäure, (F) Dimethylarsenit, (G) Trimethylarsinoxid, (H) Trimethylarsin (verändert nach Bentley & Chasteen 2002).

Bei jedem Reduktionsschritt wird ein freies Elektronenpaar produziert. Der anschließende Methylierungsschritt wird durch S-Adenosylmethionin (SAM) durchgeführt (Abbildung 1-6), ein nahezu universeller Methyl-Donor in biologischen Systemen (Bentley & Chasteen 2002). Die Methylierung von As ist ein sehr komplexer Prozess, auch wenn der Challenger-Mechanismus relativ einfach ist (Cullen & Reimer 1989, Bentley & Chasteen 2002).

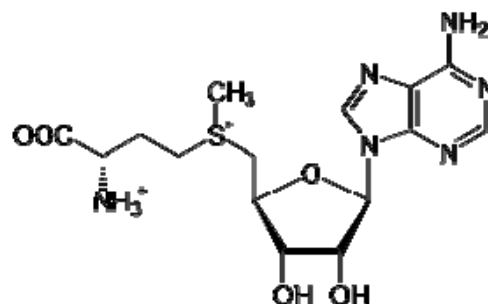


Abbildung 1-6: Methyl-Donor S-Adenosylmethionin.

Ein weiterer Methylierungspfad wurde von Hayakawa et al. (2005) vorgestellt (Abbildung 1-7). Ähnlich dem Challenger-Mechanismus beinhaltet der erste Schritt eine Reduktion, wobei Arsensäure zu Arseniger Säure reduziert wird. Dieses anorganische As(III) bildet mit reduziertem Glutathion einen Arsenit-Trigluthation-Komplex (ATG), welcher zu Monomethylarson-Digluthation methyliert wird (Abbildung 1-7).

Dieser Komplex befindet sich in einem Gleichgewicht mit dem dreiwertigen Methylarsenit, welches teilweise zu fünfwertiger Methylarsonsäure oxidiert werden kann. Außerdem erwägt

Hyakawa, dass Monomethylarson-Digluthation zu Dimethylarson-Gluthation methyliert werden kann und dann weiter zu DMA(III), welches wiederum zu DMA(V) oxidiert werden kann. Der Hauptunterschied zum Challenger-Pfad ist die Bildung des Arsenit-Glutathion-Komplexes und die Bildung der fünfwertigen As-Spezies aus deren dreiwertigen (Hayakawa et al. 2005).

Das benötigte reduzierte Glutathion des Hayakawa-Mechanismus ist unter reduzierenden Bedingungen am stabilsten und auch thermodynamische Analysen des Challenger-Mechanismus unterstützen die Vermutung, dass Methylierung unter reduzierten Bedingungen bevorzugt durchgeführt wird (Shimizu et al. 2011).

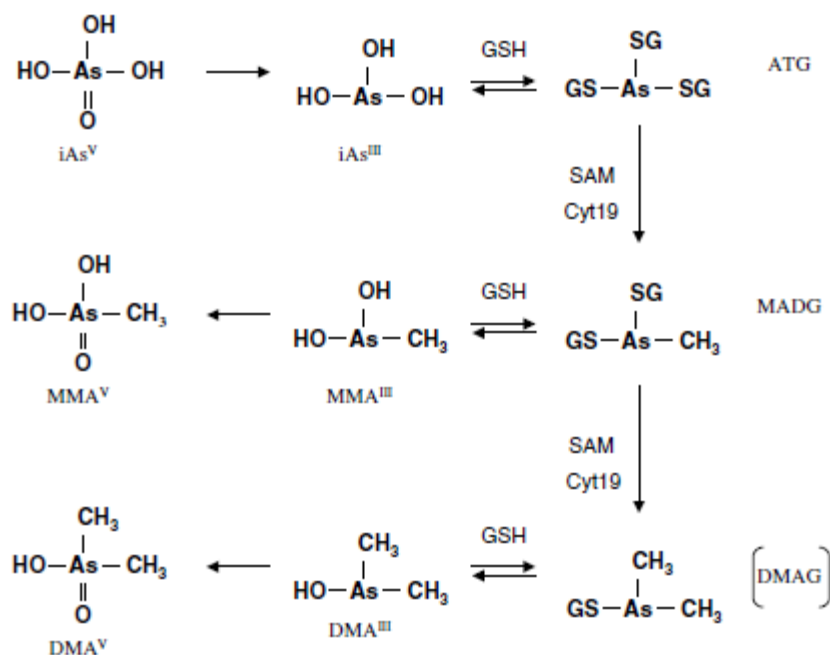


Abbildung 1-7: Hayakawa-Wirkungspfad der Methylierung von anorganischem As durch As-Glutathion -Komplexe: iAs^{III} Arsenige Säure, iAs^V Arsensäure, GSH reduziertes Glutathion, AGT Arsenit-Trigluthation, SAM S-Adenosylmethionin, Cyt19 As-Methyltransferase, MADG: Monomethylarson-Digluthation, MMA^{III}: Methylarsenit, MMA^V: Methylarsonsäure, DMAG: Dimethylarson-Gluthation, DMA^{III}: Dimethylarsenit, DMA^V: Dimethylarsinsäure (Hayakawa et al. 2005).

Es gibt verschiedene Organismen, die in der Lage sind, As zu methylieren (z.B. Cox & Alexander 1973b; Cox & Alexander 1973a; Cullen & Reimer 1989; Bentley & Chasteen 2002). Einige der Beispiele folgen der gesamten Challenger-Abfolge, wie z.B. die Pilze *Scopulariopsis brevicaulis* (Challenger 1945; Challenger et al. 1954) und *Candida humicola* (Cox & Alexander 1973a) sowie Bakterienspezies von *Nocardia sp.* und *Pseudomonas sp.* (Cullen & Reimer 1989) unter aeroben Bedingungen und *Methanobacterium formicicum* unter anaeroben Bedingungen (Bentley & Chasteen 2002).

Allerdings folgen die meisten Organismen, die in der Lage sind, As-Spezies zu methylieren, nicht der gesamten Abfolge. So bilden Abwaspilze und *Penicillium sp.* z.B. Trimethylarsin aus MMA(V) und DMA(V) (Cox & Alexander 1973b). Andere Mikroorganismen bilden nur einige der methylierten As-Zwischenprodukte ohne Trimethylarsin als Endprodukt: Die Bakterienspezies *Corynebacterium sp.*, *Escherichia coli*, *Flavobacterium sp.* und *Proteus sp.* sind in der Lage, Dimethylarsenit aus Arsensäure zu bilden. Andere Spezies verarbeiten nur bereits methyliertes As, so z.B. *Achromobacter sp.*, *Aeromonas sp.*, *Alcaligenes sp.* und *Flavobacterium sp.*, welche Methylarsenit und Dimethylarsenit aus Methylarsonsäure bilden (Bentley & Chasteen 2002). Bakterien, die in Böden gelöste methylierte As-Spezies bilden, sind z.B. *Klebsiella oxytoca* und *Xanthomonas sp.* (Bentley & Chasteen 2002).

Es gibt auch noch viele weitere As-Verbindungen, die von Mikroorganismen gebildet werden, z.B. Ethyldimethylarsin ((CH₃)₂C₂H₅As) und Triethylarsin ((C₂H₅)₃As), welche in Gasen aus Müllhalden oder Abwässern gefunden wurden (Feldmann & Hirner 1995). Volatile methylierte As-Spezies, die in anaeroben Ökosystemen gefunden wurden, sind z.B. Ethyldimethylarsin, Dimethylarsin und andere Methylarsine (Michalke et al. 2000).

Natürliche Biomethylierung bei niedrigen Temperaturen sowie auch mikrobielle Reduktion können zur Bildung der volatilen Arsine führen, sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen (Cheng & Focht 1979; Tamaki & Frankenberger 1992; Turpeinen et al. 2002). Volatile organische Verbindungen sind nach der deutschen Bundesimmissionschutzverordnung organische Verbindungen, die bei 293,15 Kelvin einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr aufweisen oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit zeigen (BImSchV 2001).

Arsin und seine methylierten Verbindungen können unter natürlichen Bedingungen durch mikrobielle Umwandlung von anderen As-Verbindungen wie Arsenaten und Arseniten entstehen (Woolson 1977; O'Neill 1995; Gao & Burau 1997). Allerdings scheint die Produktion der Arsine in Böden sehr stark von der vorliegenden Form des As im Boden abhängig zu sein. So werden wesentlich mehr Arsine und deren methylierte Verbindungen aus organischen As-Spezies umgewandelt als aus anorganischen (Woolson 1977; Gao & Burau 1997). So veröffentlichte Woolson (1977), dass ca. 160 Tage, nachdem Natriumarsenat zu einem Boden in einem geschlossenen System gegeben wurde, etwa 1% davon in volatile Spezies umgewandelt wurde, vor allem Dimethylarsin und Trimethylarsin. In einer Studie von Gao and Burau (1997) wurden innerhalb von 70 Tagen nur 0,001% und 0,007% von 100 mg/kg Arsenat und Arsenit in einem schluffigen Tonboden in Arsine und methylierte

Arsine umgewandelt. Sie schlussfolgerten, dass der wichtigste Kontrollfaktor die Verfügbarkeit von As für die Biomethylierung darstellt.

In Versuchen von Turpeinen et al. (2002) wurden unter aeroben und anearoben Bedingungen maximal 0,02-0,3% des im Boden vorhanden As(V) in TMA umgewandelt. Mestrot et al. (2011) beschrieben die Bildung von 2 µg/kg volatilen As pro Jahr für Torfböden und Maximalraten von 70 µg/kg/a für Reisböden. Das entspricht Freisetzungsraten volatiler As-Spezies von 0.001 µg/kg/d für Torf und 0,2 µg/kg/d für Reisböden.

Die Bildung der volatilen As-Spezies ist möglicherweise der wichtigste Pfad, durch welchen Böden As verlieren (Woolson 1977). Arsine können über kurze oder lange Distanzen in der Atmosphäre verlagert werden, dort kommt es dann zur Oxidation dieser Spezies (Pongratz 1998). Durch die Oxidation werden die Arsine zurück in anorganische As-Spezies umgewandelt und durch Regen oder trockene Ablagerungen wieder in den Boden eingebracht (Abbildung 1-8) (Pongratz 1998).

Arsen kommt in Böden vorrangig in anorganischer Form vor, aber auch als DMA(V) und MMA(V) (Cullen & Reimer 1989; Chappell et al. 1995; Panssar-Kallio & Manninen 1997; Bissen & Frimmel 2003). Die am häufigsten gefundenen organischen Spezies sind MMA(V), DMA(V), TMAO, Dimethylarsin und Trimethylarsin (Sadiq 1997; Pongratz 1998), aber auch Arsenobetain (Pongratz 1998; Huang & Matzner 2007b).

In bisherigen Untersuchungen nahmen die Gehalte der methylierten As-Spezies im Boden von <0,1% bis 30% des Gesamtarsens ein (Ebdon et al. 1987 ; Pongratz 1998 ; Pizarro et al. 2003; Duester et al. 2005; Huang & Matzner 2007b).

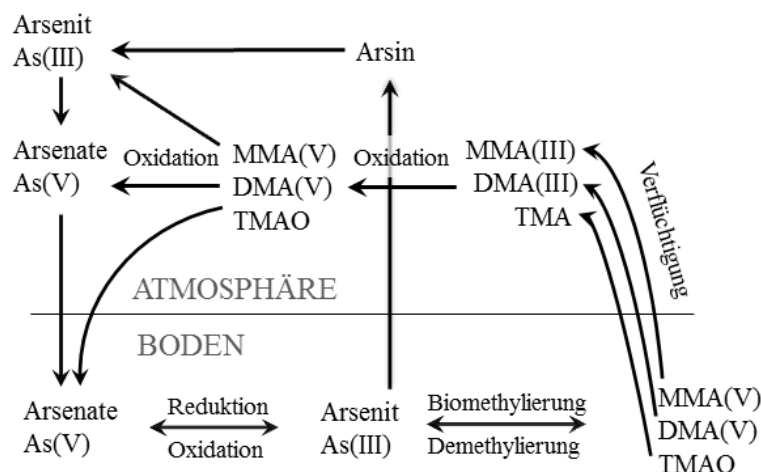


Abbildung 1-8: Mikrobielle Umwandlung der anorganischen As-Spezies As(V) und As(III) in Böden und Oxidation der daraus resultierenden organischen As-Spezies in der Atmosphäre. (MMA(V): Methylarsonsäure, DMA(V): Dimethylarsinsäure, TMAO: Trimethylarsinoxid, MMA(III): Monomethylarsin; DMA(III): Dimethylarsin, TMA: Trimethylarsin) (verändert nach Turpeinen et al. 2002).

Diese kann sowohl von Bakterien als auch von Pilzen durchgeführt werden, der Methylierungspfad verläuft für Bakterien allerdings anders als für Pilze (Cullen & Reimer 1989). So wurde berichtet, dass unter oxischen Bedingungen Pilze, wie z.B. Hefen, eine wichtige Rolle spielen, unter anoxischen Bedingungen z.B. methanogene Bakterien (Weinberg 1977; Bentley & Chasteen 2002). Der Hauptunterschied zwischen Pilzen und Bakterien scheint darin zu liegen, dass die Reduktion von fünfwertigen methylierten Spezies zu Arsinen eher bei Bakterien vorkommt (Cullen & Reimer 1989). Bakterien produzieren nur DMA(III), welches in Abwesenheit von Sauerstoff stabil ist. Pilze sind in der Lage, anorganische und organische As-Verbindungen in volatile Methylarsine umzuwandeln (Cullen & Reimer 1989; Tamaki & Frankenberger 1992).

1.4.2 Bildungs- und Stabilitätskriterien für methylierte As-Spezies

Arsenmethylierung kommt in Salz- und Süßwassersystemen vor (Braman & Foreback 1973; Francesconi & Edmonds 1994; Maeda 1994), sie wurde auch in Klärschlamm und Seesedimenten nachgewiesen (Reimer & Thompson 1988; Sohrin et al. 1997; Carbonell-Barrachina et al. 1999). Außerdem wurden methylierte As-Spezies in verschiedenen Böden gefunden (Turpeinen et al. 1999; Turpeinen et al. 2002; Duester et al. 2005; Huang & Matzner 2006; Huang & Matzner 2007b; Huang et al. 2009; Mestrot et al. 2009).

Arsenmethylierung und -demethylierung sind in der Natur strikt biologische Prozesse (Wood 1974; Cullen & Reimer 1989; Nikolic 2008). Abiotische Methylierung findet auch dann nicht statt, wenn ein Angebot an C, Proteinen und anderen organischen Verbindungen vorhanden ist, da die C-C-, C-N-, und C-O-Bindungen stabiler sind als die von C-As (Williams 1987). Deshalb müssen methylierte As-Verbindungen, wie MMA(V) und DMA(V), durch mikrobielle Aktivität, d.h. durch eine Kopplung an ein Energieübertragungssystem, produziert werden. Die Abhängigkeit vom Redoxpotential und dem pH-Wert sollte deshalb hauptsächlich den Toleranzbereich der Mikroorganismen betreffen (Carbonell-Barrachina et al. 1999).

Verschiedene Bodenbedingungen beeinflussen die biochemische Aktivität der Mikroorganismen derart, dass sogar ein Typ der Bodenmikroorganismen unter verschiedenen Bedingungen verschiedene As-Spezies produzieren kann (Sadiq 1997). Wie für die meisten mikrobiellen Aktivitäten spielen dabei Bodentemperatur, pH-Wert und Redoxbedingungen eine bedeutende Rolle (Cox & Alexander 1973b; Huysmans & Frankenberger 1991; Lindemann et al. 2000; Sharma & Sohn 2009; Shimizu et al. 2011).

Verschiedene Autoren geben an, dass der Gehalt an organischen As-Spezies mit dem des Gesamtarsens korreliert ist (z.B. Reimer & Thompson 1988; Huang & Matzner 2007b).

Duester et al. (2005) schlagen vor, dass die Kombination von hoher Bodenvitalität und Bioverfügbarkeit des As für hohe Biomethylierungsraten verantwortlich ist.

Methylierung von As findet sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen statt (Reimer & Thompson 1988; Sohrin et al. 1997; Carbonell-Barrachina et al. 1999; Turpeinen et al. 2002). Blodau et al. (2008) stellten bei einem Mesokosmenversuch mit Torf aus dem Schlöppnerbrunnen II im Fichtelgebirge fest, dass die DMA-Freisetzung im Boden stark von der Sauerstoffzufuhr gehemmt wurde. In den Lösungen der Mesokosmen, welche permanent feucht gehalten wurden, fanden sie bis zu 12 µg/l DMA bei pH-Werten von 4-6. Austrocknung führte zu einem starken Rückgang, so dass im Anschluss an die Austrocknung kein DMA mehr detektiert wurde. Im Schlöppnerbrunnen I, einem nahe dem Schlöppnerbrunnen II gelegenen Niedermoor, wurden allerdings auch unter oxischen Bedingungen (50-400 mV) MMA(V), DMA(V) und AsB gefunden, allerdings in geringen Konzentrationen (Huang & Matzner 2006). Bei Untersuchungen kontaminierter Böden mit pH-Werten von 4,4 bis 4,9 fand man nach fünf Tagen zwischen 0-0,11 mg/kg MMA und 0-0,35 mg/kg DMA unter anoxischen Bedingungen und unter oxischen Bedingungen 0-0,8 mg/kg DMA und 0-0,3 mg/kg MMA (Turpeinen et al. 1999; Turpeinen et al. 2002). Sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen wurden spätestens nach 10 Tagen MMA und DMA in den Proben gemessen.

Die pH-Abhängigkeit der As-Methylierung ist bekannt, wurde aber bisher noch nicht auf bestimmte pH-Bereiche eingegrenzt, da es eine Vielzahl an Mikroorganismen gibt, welche As methylieren können. Methylierte As-Spezies (MMA(V), DMA(V), TMAO, TETRA, AsB) wurden in verschiedenen Böden mit pH-Werten im Bereich von 3,9-5,7 gefunden (Turpeinen et al. 1999; Turpeinen et al. 2002; Huang & Matzner 2006; Huang & Matzner 2007b; Huang et al. 2009). In Klärschlammproben konnte eine deutliche pH-Abhängigkeit der Methylierungsraten nachgewiesen werden, aber auch eine Abhängigkeit von den Redoxverhältnissen. Vor allem bei pH-Werten ab 6,5 wurden methylierte Spezies, v.a. DMA(V), gebildet. DMA(V) nahm in einem Eh-Bereich von 0-450 mV den größten Anteil aller detektierten Spezies ein. Bei Redoxpotentialen von -250 mV sank der Anteil zugunsten von Arsenit (Carbonell-Barrachina et al. 1999). Die Konzentration organischer und anorganischer Spezies bei pH 8 und bei Redoxbedingungen von 0-450 mV ist etwa gleich groß. Bei streng anoxischen Verhältnissen von -250 mV war Arsenit die häufigste Spezies, es wurden aber noch DMA(V) und auch MMA(V) detektiert. Beim pH-Wert 5 nahm DMA nur bei höheren Redoxpotentialen einen größeren Anteil der detektierten Spezies ein (Carbonell-Barrachina et al. 1999). Turpeinen (1999) vermutet, dass niedrige pH-Werte möglicherweise auch zu einer Nährstofflimitation führen und damit zu geringen Methylierungsraten.

Adsorption und gegenläufig zur Methylierung ablaufende Demethylierung beschränken wahrscheinlich die Mobilität und Verfügbarkeit von methylierten As-Spezies (Cullen & Reimer 1989; Tamaki & Frankenberger 1992).

MMA(V) und DMA(V) sollten in der Lage sein, sowohl außersphärische als auch innersphärische Komplexe mit Bodenbestandteilen zu bilden, bevorzugt mit Al- und Fe-Oxyhydroxiden. Die innersphärischen Komplexe sind vor allem bidentat binukleare Komplexe, ähnlich der As(V)-Sorption an Goethit, wobei die Methylgruppen nicht in die Komplexbildung eingebunden sind. MMA(V) hat eine höhere Sorptionskapazität als DMA(V), weil es eine zusätzliche deprotonierbare Hydroxygruppe besitzt. Grundsätzlich ist die Bindung zwischen As und O schwächer, wenn eine Methylgruppe statt einer OH-Gruppe an As gebunden ist, weil die Größe und die Protonen zu einem Ladungsungleichgewicht führen, welches durch den Stauerstoff kompensiert wird, indem der Sauerstoff stärker zum As hingezogen wird (Shimizu et al. 2010). Auch die größere negative Ladung von DMA(V) bei jedem pH-Wert führt zu einer geringeren elektrostatischen Anziehung als bei MMA(V) (Adamescu et al. 2010; Shimizu et al. 2010; Shimizu et al. 2011).

Weitere Faktoren, die einen Einfluss auf As-Methylierungsraten haben, sind das Vorhandensein verschiedener chemischer Spezies (Cox 1975; Huysmans & Frankenberger 1991), welche die mikrobielle Tätigkeit in Böden regulieren, sowie die Bodentemperatur (Huysmans & Frankenberger 1991; Gao & Burau 1997).

1.4.3 Demethylierung

Demethylierungsprozesse können von einer Reihe von Mikroorganismen durchgeführt werden. Am häufigsten wurde die Demethylierung von MMA(V) und DMA(V) untersucht (Lehr et al. 2003; Feng et al. 2005; Huang et al. 2007; Maki et al. 2011; Yoshinaga et al. 2011), aber auch von Arsenobetain (Hanaoka et al. 1995; Khokiattiwong et al. 2001; Huang et al. 2007).

Die Gründe für die Demethylierung durch Mikroorganismen wurden noch nicht vollständig geklärt. Nach Yoshinaga et al. (2011) findet die Demethylierung von dreiwertigen methylierten As-Spezies statt, wenn Mikroorganismen nicht in der Lage sind sie zu weniger toxischen Methyl-As-Spezies weiter zu methylieren. Es wurde auch erwogen, dass MMA(V), DMA(V) und Arsenobetain als C-Quelle genutzt werden (Khokiattiwong et al. 2001; Lehr et al. 2003; Maki et al. 2004).

Auf jeden Fall wurden jahreszeitliche Schwankungen von organischen As-Verbindungen in Seen und Flussmündungen (Howard et al. 1982; Sohrin et al. 1997; Maki et al. 2009; Hasegawa et al. 2010), aber auch in Böden beobachtet (Huang & Matzner 2007a). Die

Abbauzeit der methylierten Arsenverbindungen unterliegt unterschiedlichen Spannen. So zeigte sich, dass DMA(V) in Böden über Monate stabil sein kann, wohingegen der Abbau von Arsenozuckern innerhalb von zwei Wochen stattfand (Castlehouse et al. 2003).

In Feldversuchen betrug die Halbwertszeit von MMA(V) und DMA(V) 20 bis 22 Tage (Woolson et al. 1982). In Laborversuchen mit Böden wurde die Halbwertszeit für DMA(V) auf 1-8 Tage und für Arsenobetain auf 0,4 Tage geschätzt (Huang et al. 2007). Arsenobetain in den Bodenextrakten hingegen wies wesentlich höhere Halbwertszeiten auf: 4-12 Tage und 46-187 Tage für DMA(V).

Maki et al. (2011) fanden heraus, dass die DMA(V)-Methylierung in Seewasser von organischen Partikeln abhängig ist. Sie zeigten, dass 1 µmol/l DMA(V) in einer unbehandelten Seewasserprobe innerhalb von 7 und 28 Tagen abgebaut wurde, wohingegen in gefilterten Seewasser (<1,2 µm) selbst nach 56 Tagen noch DMA(V) in der Lösung gefunden wurde. Diese Ergebnisse zeigen die Bedeutung von mikrobiellen Aggregaten oder Bodenmaterial.

Weitere Einflüsse auf die Geschwindigkeit der Demethylierung sind die Adsorption von As-Spezies (z.B. Huang et al. 2007), die Zusammensetzung des Bodens (Feng et al. 2005), die Bodenfeuchte (Gao & Burau 1997), die zugegebene As-Konzentration (Maki et al. 2011), das Vorhandensein von O₂ (Woolson et al. 1982; Huang et al. 2007; Maki et al. 2009), die Verfügbarkeit von organischer Substanz (Woolson et al. 1982) sowie auch die Zugabe von chemischen Substraten wie KNO₃ und NaHCO₃ (z.B. Maki et al. 2011).

Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Demethylierung invers dem Challenger-Mechanismus stattfindet, wobei AsB in TMAO umgewandelt wird sowie DMA(V) in MMA(V) und MMA(V) in As(V) (Feng et al. 2005; Huang et al. 2007; Yoshinaga et al. 2011). Wahrscheinlich werden diese Schritte von verschiedenen Mikroorganismen durchgeführt, wie es z.B. in Yoshinaga (2011) für die Vergesellschaftung von *Burkholderia* und *Pseudomonas* beschrieben wird. Weitere Beispiele für Mikroorganismen, die DMA(V) und MMA(V) in natürlicher Umgebung demethylieren, wurden von verschiedenen Autoren untersucht (z.B. Lehr et al. 2003; Maki et al. 2006; Yoshinaga et al. 2011).

1.5 Torf - ein besonderer Boden

Moore bestehen aus Torf, einem organischen Material, das aus der unvollständigen Zersetzung von pflanzlichen sowie auch tierischen Material in staunasser Umgebung entsteht (Moore 1990). Die Zusammensetzung von Torf ist sehr variabel. Der Wassergehalt von Torfen ist sehr hoch, er beträgt im Mittel 85-90% (Michelsen 1941), kann aber auch größer sein. Der Feststoffanteil im Torf besteht aus mindestens 30% organischem Material, von dem

wiederum 30-50% Huminsäuren sind (Michelsen 1941; Scheffer 2010). In Torfböden spielen komplexe organische Verbindungen, vor allem unlösliche Makromoleküle, eine wichtige Rolle. Ton und Metall-Humus-Komplexe sollten im Vergleich zur Humus-Komponente in kleineren Mengen vorhanden sein (Stevenson 1994).

Allerdings können Torfböden durchaus größere Mengen an Metall-Humus-Komplexen aufweisen. So wurde für ein Histosol im Fichtelgebirge in Deutschland beschrieben, dass bis zu 45% des vorhandenen Fe an das organische Material gebunden war (Prietz et al. 2007a).

Der Mineralanteil besteht aus Material, welches durch die Mineralisierung von Pflanzenmaterial (originale Asche) entstand oder durch Wasser oder andere Agenzien in den Torf eingetragen wurde (sekundäre Asche) (Xuehui & Jinming 2009). Bei Hochmoortorf beträgt der mittlere Aschegehalt 0,5-5%, bei Nieder- und Übergangsmoortorfen 5-20% (Glinski & Horabik 2011). Über die Zusammensetzung läßt sich keine allgemeingültige Aussage treffen.

Die Variationen der Torfzusammensetzung sind groß, je nachdem welche Einflüsse auf bei der Torfenstehung einwirkten und wie alt das Moor ist. Die Zersetzungsrate ist in den oberen, luftdurchdrungenen Bereichen der Moore höher als in den tiefer gelegenen (Moore 1990). Unter oxischen Bedingungen sind Pilze, Protozoen sowie fakultativ- oder obligat-aerobe Prokaryoten für den Abbau des organischen Materials verantwortlich (Wardwell et al. 1983; Westermann 1993). In den anaeroben Bereichen der Moore wird die organische Substanz durch anoxische Abbauprozesse wie Fermentation und Methanogenese mineralisiert (Westermann 1993; Zinder 1993; Schink 1997).

Pilze nehmen in Mooren, im Vergleich zu den Bakterien, einen größeren Anteil der Biomasse ein (Latter et al. 1967; Williams & Crawford 1983). Es wird angenommen, dass sie unter aeroben Bedingungen (in den meisten Mooren) den größeren Beitrag zur Streuzersetzung leisten als Bakterien (Williams & Crawford 1983; Westermann 1993). Die Zusammensetzung der Pilzgesellschaften ist stark von der Vegetation und den Schwankungen des Wasserspiegels in den Mooren abhängig (Artz et al. 2007; Jaatinen et al. 2007; Trinder et al. 2008). Verschiedene Pilzarten der Moore, z.B. Pilze der Gruppen *Zygomycota* und *Basidiomycota*, spielen im C-Kreislauf eine wichtige Rolle und sind in der Lage, mit Pflanzen organische und anorganische Verbindungen auszutauschen (Thormann 2006b; Thorn & Lynch 2007).

Bakterien spielen sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen eine bedeutende Rolle, sind aber primär für die Zersetzung von organischem Material unter anaeroben Bedingungen verantwortlich (Benner et al. 1984; Benner et al. 1986), da Pilze

zumeist nicht in der Lage sind, alternative Elektronenakzeptoren in anoxischer Umgebung zu nutzen (Boopathy 2000).

1.5.1 Verteilung der Fe-Oxide in Moorböden und deren Einfluss auf die Adsorption

Die Asche der Torfe besteht aus Sand und Tonpartikeln verschiedener Größe wie auch aus amorphen Substanzen wie Carbonaten, Phosphaten oder Hydroxiden (Glinski & Horabik 2011). Die Fe-Oxid-Konzentrationen in Böden liegen zwischen <1 und mehreren hundert g/kg, zumeist aber im zweistelligen Bereich (Cornell & Schwertmann 2006). Die Fe-Konzentrationen vieler Moorböden liegen zwischen 1-55 g/kg (Wieder & Lang 1986; Norrström 1995; González et al. 2006).

Fe-Oxide können dabei in den Mooren sehr unregelmäßig verteilt sein. Schwankungen des Wasserspiegels an der Torfoberfläche führen oft zu veränderten Redoxbedingungen. In solchen Bereichen werden Fe-Oxide gebildet. Dabei haben die neu gebildeten Fe-Oxide die größte Oberfläche. Mit der Zeit bilden sich stärker kristalline Formen, wie z.B. Goethit und Hämatit (Schwertmann & Taylor 1977; Ford et al. 1997; Ford 2002).

Auch die Wurzelaktivität der Pflanzen kann zu oxidischen Verhältnissen in bestimmten Bereichen der Moore führen, da Pflanzen in Feuchtgebieten aufgrund ihres Aerenchyms in der Lage sind, O_2 in den Boden zu leiten (Glinski & Stepniewski 1985; Visser et al. 2003). Der Boden nahe diesen Wurzeln bleibt in einem oxidierten Zustand, auch wenn der umliegende Boden reduzierte Verhältnisse aufweist. In diesen Bereichen wurden in verschiedenen Böden erhöhte Konzentrationen an Fe vorgefunden (Hansel et al. 2002; Voegelin et al. 2007).

Im Gegensatz dazu können reduzierende Bedingungen und Mikroorganismenaktivität zur Reduktion von Fe-Oxiden führen: in intakten Mooren treten zumindest in größeren Tiefen reduzierende Bedingungen auf, wobei die Eh-Werte unter 150 mV liegen können (z.B. Urquhart & Gore 1973; Huang & Matzner 2006; Langner et al. 2012). In einem Redoxbereich <150 mV werden Fe-Oxide reduziert (Smedley & Kinniburgh 2002).

Treten in Böden reduzierende Bedingungen auf, fangen fakultativ anaerobe Mikroorganismen an, alternative Elektronenakzeptoren wie NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{3+} und SO_4^{2-} zur Oxidation des organischen Materials zu nutzen. Dabei werden unter anderem Fe^{3+} -Minerale zu Fe^{2+} reduziert und können verlagert bzw. ausgewaschen werden (Richardson et al. 2000). Zumeist handelt es sich bei den gelösten Fe-Verbindungen um geringfügig kristallisierte Fe-Oxide (Lovley 1991). Verschiedene Studien zeigen, dass die Bildung von Fe^{2+} und Mn^{2+} durch Mikroorganismen verursacht wird, da durch Hemmung der Mikroorganismen die Bildung der

zweiwertigen Fe-Spezies stark zurück ging (Bromfield 1954; Kamura et al. 1963; Jones et al. 1983). Huang und Matzner (2006) beschrieben in diesem Zusammenhang die jahreszeitlich schwankende Freisetzung von As und Fe in einem sauren Moor und vermuten, dass mikrobielle Aktivitäten ursächlich dafür sind.

Aber auch abiotisch können Fe-Oxide reduziert werden, so zum Beispiel durch organische Substanz (Lovley 1991).

Alle genannten Vorgänge können zu einer sehr unregelmäßigen Verteilung der Fe-Oxide in den Mooren führen. Damit einher kann eine unregelmäßige Verteilung des an das Fe gebundenen As gehen: So hängt die Sorption bzw. Mobilisierung von As während der Umwandlung von Fe-Oxiden von der relativen Affinität der originalen sowie der neugebildeten Minerale ab (Dixit & Hering 2003). Dennoch wurden in verschiedenen Moorböden signifikante Zusammenhänge von Fe- und As-Konzentrationen ermittelt (Bauer et al. 2008; Blodau et al. 2008; Rothwell et al. 2009). Auch in einem Auenboden wurden an Wurzeln sowohl Anreicherungen von Fe als auch As ermittelt (Voegelin et al. 2007), ebenso an Wurzeln aquatischer Pflanzen (Hansel et al. 2002).

Allerdings sind As-Anreicherungen in verschiedenen Torf-Horizonten nicht immer auf die Anreicherung von Fe zurückzuführen. In einem ombrotrophen Moor wurden im oberflächennahen Torf 20-fach höhere Konzentrationen an As gefunden als in tieferen Horizonten. Diese Anreicherungen ließen sich auf industrielle Einträge von As über Zeiträume von mehreren Jahrzehnten zurückführen (Shotyk 1996).

1.5.2 Moore als Senken und Quellen für As

Für Torfböden oder Torfschichten wurde bereits in einigen Studien ein hohes Rückhaltevermögen für As beschrieben (z.B. Chen et al. 2002; Pal et al. 2002; Anawar et al. 2003; González et al. 2006; Cloy et al. 2009), weshalb Moore wahrscheinlich als effektive Senken für As in der Landschaft wirken.

Bei Untersuchungen von Böden im Regierungsbezirk Karlsruhe zeigte sich z.B. für die meisten Oberböden eine As-Anreicherung um den Faktor 1,1 bis 1,3 gegenüber den Unterböden, bei Niedermooren war der Anreicherungsfaktor sogar >2 (Berg 2009). Niedermoore werden neben der atmosphärischen Deposition auch durch arsenhaltige Zuflüsse z. B. aus historischen Erzbergbaurevieren gespeist (z.B. Berg 2009). Vor allem in solchen minerotrophen Mooren wurden besonders hohe As-Anreicherungen berichtet, die bis zu 3400 mg kg^{-1} betragen können (Bauer et al. 2008). Im schweizerischen Moor Gola di Lago wurden As-Konzentrationen von bis zu 350 mg kg^{-1} gemessen, an der Mineralphase sogar bis zu 2000 mg kg^{-1} (González et al. 2006). In beiden Mooren fand der As-Eintrag durch erhöhte As-

Konzentrationen durch zufließendes Wasser statt, bis zu 467 µg/l im Grundwasser bzw. in einem periodischen Durchfluss von bis zu 400 µg/l.

Die spezifischen Bindungsmechanismen für As in Mooren sind nicht gut erforscht. Ursächlich dafür ist nicht zuletzt die stark variierende Zusammensetzung von Torfen und das mangelhafte Wissen über die sorptiven Eigenschaften der organischen Substanz, welche wiederum erheblich in ihrer Zusammensetzung variiert. Es wurden bisher mehrere Bindungsmechanismen für As in Torfböden vorgeschlagen bzw. nachgewiesen.

Vor allem für die mehr oder weniger oxischen Oberböden von Mooren wurde häufig ein Zusammenhang zwischen As- und Fe- bzw. Mn-Konzentrationen in der Lösungsphase sowie auch in der Festphase festgestellt (z.B. Blodau et al. 2008; Weigand et al. 2010) (siehe Abschnitt 1.5.1). Daher wird angenommen, dass Fe- und Mn- Oxide sowie -Hydroxide auch in Moorböden eine effektive Senke für As darstellen (Blodau et al. 2008; Weigand et al. 2010). Auch die Ergebnisse sequentieller Extraktion von Torfen zeigte die wichtige Rolle der Mineralverbindungen, wie amorphe oder kristalline Fe-Ausfällungen für die Sorption von As. Sie lieferte allerdings auch Hinweise auf weitere Bindungspartner wie Sulfide und die organische Substanz (Blodau et al. 2008; Bauer et al. 2008).

Unter reduzierten Bedingungen wird das erhöhte Rückhaltevermögen von As in Torfen unter anderem auf das Vorhandensein erhöhter Mengen an Sulfidmineralphasen zurückgeführt (Smedley & Kinniburgh 2002; Du Laing et al. 2009). Auch andere Autoren dokumentierten den Zusammenhang der Maximalkonzentrationen von As und S in Mooren als Hinweis auf die As-Kontrolle durch Sulfide (Farooqui & Bajpai 2003; Cloy et al. 2009).

Für einige Moore wurde, zumindest in bestimmten Zonen des Moores, eine Entkoppelung von Fe und As festgestellt, welche darauf hindeutet, dass die Bindungen von As nicht ausschließlich durch das Vorhandensein von Fe-Oxiden kontrolliert wird (Rothwell et al. 2009, Langner et al. 2011). Bereits vielfach wurde eine bedeutsame Funktion der organischen Substanz für die Sorption von As postuliert (Rothwell et al. 2009; Blodau et al. 2008; Bauer et al. 2008; Du Laing et al. 2009) und gezeigt, dass in Torfen ein großer Teil des As mit der organischen Substanz assoziiert ist (González et al. 2006). Verschiedene Vermutungen über die Bindungen von As an die organische Substanz (siehe auch Abbildung 1-9), wie bereits unter Kapitel 1.3.1 beschrieben, beeinhaltet die Bindung von As an die organische Substanz über Fe-Brückenbindungen (Redman et al. 2002; Lin et al. 2004), kovalente Bindungen sowie Bindung an phenolische Gruppen, Carboxyl-, Sulfhydryl- und Aminogruppen (Thanabalasingam & Pickering 1986; Buschmann et al. 2006; Langner et al. 2011). Langner et al. (2011) gehen davon aus, dass die organische Substanz in S-reichen anoxischen Mooren dreiwertiges As vollständig über Schwefelgruppen komplexieren kann.

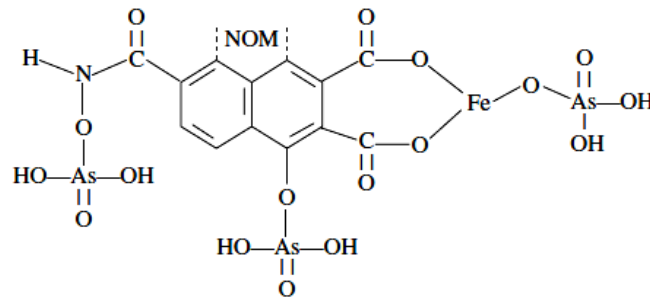


Abbildung 1-9: Theoretische Modellstruktur eines As-Komplexes mit NOM. NOM: natürliche organische Substanz (Wang & Mulligan 2006)

Die Freisetzung des gebundenen As in Mooren wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. So kann gelöste organische Substanz die Sorption von As beeinflussen (Xu et al. 1988; Wenzel et al. 2002; Ko et al. 2004; Wang & Mulligan 2006). Das zeigt sich z.B. an der starken Korrelation von As mit DOC im Basiswasserabfluss und auch bei Hochwasser in einem ombrotrophen Moor (Rothwell et al. 2009). DOC erhöht dabei die Freisetzung von As aus Böden vor allem durch die Konkurrenz um Sorptionsplätze. Ursächlich dafür ist die negative Ladung vieler organischer Moleküle in der Lösung, besonders von Humin- und Fulvinsäuren (Xu et al. 1988; Wang & Mulligan 2006).

Bei hohen DOC-Konzentrationen, wie man sie z.B. in Torflinsen in anoxischen Aquiferen findet (McArthur et al. 2004), kann die Bindung von As(III) an gelöstes organisches Material zu einem erhöhtem Austrag von As führen (Buschmann et al. 2006; Ko et al. 2007).

Die Freisetzung von As wird aber auch durch Veränderungen des Redox-Regimes und des pH-Wertes maßgeblich beeinflusst. So können oxische Bedingungen z.B. zur Freisetzung von As durch die Auflösung von As-reichen Pyriten führen (Morse 1993), anoxische Bedingungen hingegen zur Auflösung von Fe- und Mn-Oxiden, welche mit As assoziiert sind (Huang & Matzner 2006; Blodau et al. 2008).

Der Einfluss der pH-Werte auf die Sorption von As wurde bereits in Kapitel 1.3.1 beschrieben.

Ferner kann auch die mikrobielle Oxidation von organischem Material zur Freisetzung von As führen (Anawar et al. 2003).

Daher spielen jahreszeitliche Schwankungen der Umweltbedingungen eine große Rolle bei der Freisetzung von As. Auch kann die Degradation von Mooren zur Freisetzung großer As-Mengen in das Oberflächenwasser zur Folge haben (Rothwell et al. 2011). Die konkreten Mechanismen der As-Freisetzung in Mooren sind aber bisher nicht vollständig geklärt.

2. Motivation und Zielstellung der Arbeit

Arsenkontaminationen von Grundwässern erhalten große Aufmerksamkeit, weil hierbei das As bioverfügbar ist und oft direkt von Organismen aufgenommen wird. Sie haben daher größtes Potential für direkte negative Effekte auf die menschliche Gesundheit (Naidu et al. 2006).

Böden können zum einen eine Senke für As sein, zum anderen aber auch eine Quelle für eine Kontamination des Grundwassers darstellen (Naidu & Bhattacharya 2006). So wies das Niedermoor Schlöppnerbrunnen bei einer Untersuchung im Jahr 2004 As-Konzentration von maximal 2,5 µg/l im Porenwasser auf (Huang & Matzner 2006), im Jahr 2005 wurden Konzentrationen von bis zu 300 µg/l gemessen (Blodau et al. 2008). Das zeigt, dass die Freisetzung von As aus Moorböden keineswegs gleichmäßig verläuft, d.h. dass das Potential der As-Remobilisierung stark von den Umweltbedingungen abhängt und selbst größere Mengen von As freigesetzt werden könnten.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, die Stabilität und Form der Bindung von As in Torfböden zu bestimmen. Die Besonderheit hierbei liegt darin, dass Torfe als wassergesättigte Böden in der Regel ein anoxisches Milieu besitzen (Urquhart & Gore 1973; Huang & Matzner 2006; Langner et al. 2012), allerdings durch Austrocknung teils oder vollkommen aufoxidiert werden können. Eine signifikante Freisetzung von As ist vor allem aus reduzierten Umgebungen bekannt, in welchen As(III) die dominante As-Spezies bildet (Masscheleyn et al. 1991; McGeehan & Naylor 1994).

Die Bedeutung verschiedener As-Bindungsformen und der Mobilität des As in Moorböden sind noch nicht vollständig verstanden. Daher sollen im Speziellen Untersuchungen zu folgenden Komplexen durchgeführt werden:

- Bindungsformen von As in verschiedenen Moorböden.
- Regulation der As-Partitionierung zwischen Lösungs- und Festphase in Moorböden.
- Bedeutung von Redoxtransformationen und Methylierung für die As-Mobilisierung in Moorböden.

Die folgenden Hypothesen wurden in der vorliegenden Arbeit überprüft:

- 1.) In organischen Böden haben Ad/Desorption von As an der Festphase den wesentlichen Einfluss auf die As-Mobilität.
- 2.) Die in minerotrophen Mooren, z.T. in großen Mengen, vorhandenen Fe-, Mn- und Al-Verbindungen spielen eine bedeutende Rolle für die Sorption von As im Torf.
- 3.) Ad/Desorption von As in organischen Böden weisen eine starke Hysterese auf – sowohl für As(V) im oxischen als auch für As(III) im anoxischen Milieu.
- 4.) Oxische Bedingungen in Moorböden fördern die Festlegung von As im Vergleich zu anoxischen Bedingungen.
- 5.) Unter anoxischen Bedingungen liefert die Methylierung von As einen wesentlichen Beitrag zur As-Mobilisierung aus Moorböden.

Die Untersuchungen wurden an Torfproben aus zwei Niedermooren und zwei Hochmooren durchgeführt. Die Niedermoorproben repräsentierten dabei Torfe mit hohen Mineralgehalten und starker As-Belastung, die Hochmoorproben Torfe mit niedrigeren Mineralgehalten und geringerer As-Belastung. Das Verhalten des As in den Proben sollte durch verschiedene chemische Untersuchungen wie sequentielle, nasschemische Extraktion, Ad- und Desorptionsversuche von As(III) unter anoxischen sowie As(V) unter oxischen Bedingungen, wie auch Versuchen zur Netto-As-Methylierung ermittelt werden. Die erzielten Ergebnisse zu Bindungsformen von As wurden durch Untersuchungen mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie ergänzt.

3. Methoden

3.1 Herkunft der Proben

Die Proben entstammten vier verschiedenen Mooren bzw. Feuchtgebieten, die im Folgenden kurz beschrieben werden:

Der **Schlöppnerbrunnen II** (SB) ist ein kleines minerotrophes Niedermoor im Fichtelgebirge in Süd-Ost-Deutschland und Teil des Wassereinzugsgebietes Lehstenbach (50°08'N, 011°52'E). Es besitzt eine ca. 50 cm mächtige Torfschicht über variskischem Granit (Lischeid et al. 2002).

Die As-Konzentrationen des Torfes liegen zwischen 6 mg kg⁻¹ und 103 mg kg⁻¹, abhängig vom Probenahmeort. Die As-Anreicherungen werden als natürlich angesehen, zumal die As-Konzentrationen im Grundwasser bis zu 467 µg l⁻¹ betragen (Blodau et al. 2008).

Die **Hochmoorkante Schlöppnerbrunnen** (HS) ist eine ombrotrophe Torfkante, nahe Schlöppnerbrunnen II (50°07'N, 011°52'E). Sie ist größtenteils von Fichten bewachsen und an vielen Stellen oberflächlich mineralisiert. Manche Stellen sind allerdings noch sumpfig. Die As-Konzentrationen der Proben betrugen 6 bis 9 mg kg⁻¹.

Der **Greifenbachstauweiher** (GB) (50°38'N, 012°54'E) ist ein Stausee im westlichen Erzgebirge im Osten Deutschlands. Am Rande des Gewässers hat sich eine Torfkante (Niedermoor) von ca. 30 cm Mächtigkeit über pleistozänen Lehm und Schutt sowie Phyllit (Leonhardt 1993) ausgebildet. Die As-Konzentrationen der untersuchten Torfproben betrugen zwischen 114 und 1985 mg kg⁻¹. Diese hohen Konzentrationen sind durch nahe gelegene Verhüttungstätigkeiten von As-haltigen Erzen im 16. Jahrhundert verursacht (Leonhardt 1993).

Store Mosse (SM) (57° 16'N, 13° 55'E) ist ein Nationalpark in Småland in Süd-Schweden. Das Beprobungsgebiet ist ein intaktes ombrotrophisches Hochmoor, welches nur spärlich mit Bäumen bewachsen ist. Es wurde nur eine Probe untersucht, deren As-Konzentration 7 mg kg⁻¹ betrug.

3.2 Probenahme und Probenvorbereitung

Die folgende Probenahme- und Vorbereitungsmethodik wurde für alle Versuche angewandt. Die Torfproben wurden mit einem Torfstecher oder mit einem Spaten entnommen. Die Torfproben wurden aus Tiefen zwischen 0 und 66 cm entnommen, wobei Beprobungen unter 35 cm nur im Hochmoor Schlöppnerbrunnen stattfanden. Die genauen Daten der

Probennahmen sind im Anhang A1 beschrieben. Die Proben wurden in Tecotainer-Beuteln, einem Verbund aus Al mit Polyethylen als innere Beschichtung, verpackt und mit N₂ gespült, um den O₂ aus der Gasphase im Beutel zu entfernen.

Im Labor wurden die Proben in einer Glovebox durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1 cm gerieben. Eine Teilprobe (40-70 g) wurde zur Ermittlung des Wassergehaltes bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, anschließend erneut gewogen und dann mit einer Kugelmühle (Retsch) mit Mahlbechern und Kugeln aus Zirkonoxid pulverisiert.

Der Teil der Proben, welcher für die baldige Untersuchung vorgesehen war, wurde in einer Kühlkammer mit einer Temperatur von 2°C aufbewahrt. Das restliche Probenmaterial wurde zunächst unter N₂-Atmosphäre in den Beuteln eingeschweißt und dann bei -18 °C tiefgefroren.

Neben den Torfproben wurde aus dem Niedermoor Schlöppnerbrunnen II noch eine Probe des Sphagnum-Moses entnommen. Diese wurde ebenfalls bei 60°C getrocknet und analog zu den Torfproben gemahlen.

3.3 Ermittlung der Bodeneigenschaften

3.3.1 C/N-Gehalte

Die C- und N-Gehalte der Torfproben wurden mittels Elementaranalysator Vario El (Thermo Quest, Flash EA, 1112) bestimmt. Es wurden 15-20 mg getrockneter und gemahlener Torf in Zinnschiffchen eingewogen und eine äquivalente Menge des Oxidationskatalysators Wolframoxid zugegeben. Die Schiffchen wurden gefaltet und in den Autosampler gegeben. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit 2-3 mg Acetanilid und Wolframoxid. Die Messung des Standards erfolgte in zehn Wiederholungen, die der Proben dreifach. Zur Schätzung des Humusgehaltes wurde die C-Konzentration mit dem Faktor 2 multipliziert (Ad-hoc-AG-Boden 2005).

3.3.2 pH-Werte und Redoxpotentiale

Die Bestimmung der pH-Werte erfolgte in einem Gemisch aus Boden und Lösung. Dazu wurde ein 100 ml-Becherglas bis zur 20 ml-Markierung mit Torf gefüllt und 50 ml deionisiertes Wasser oder 0,01 mol/l Calciumchlorid zugegeben. Vor der Messung stand das Gemisch 1 h und wurde mehrfach mit einem Glasstab gerührt. Während verschiedener Versuche erfolgten die Messungen von pH-Wert sowie Redoxpotential in den Bodenextrakten. Die Messungen erfolgten mit einem pH-Meter (WTW pH 315i) mit einer

WTW senTix2i Elektrode für den pH-Wert und einer WTW senTix ORP für das Redoxpotential.

3.3.3 Bestimmung von As-Spezies

Die Messungen der As-Spezies erfolgten durch Mitarbeiter der Chemischen Analytik (BayCEER, Uni Bayreuth) mittels HPLC-ICP-MS (Agilent 7500c, Japan). Es wurden zwei verschiedene Methoden für die Ermittlung von entweder vier oder acht As-Spezies verwendet. Die Messung der vier Spezies As(III), As(V), MMA und DMA wurde mit einer PRP-X100 Anionen-Austauscher-Säule vorgenommen, wie unter Huang et al. (2009) beschrieben.

Die Bestimmung von acht verschiedenen As-Spezies (Anionen As(III), As(V), DMA, MMA; Kationen TMA, AsB, AsC, TETRA) erfolgte mit einer IonPak AG7 Dionex Säule (nach Kohlmeier et al. 2002). Die Nachweisgrenzen der verschiedenen Messungen findet man im Ergebnissteil.

3.3.4 Gesamtkonzentrationen von As, Fe, Al, Mn und S

Die Gesamtkonzentrationen von As, Fe, Mn und Al wurden in den getrockneten und gemahlenen Torfproben durch einen Salpetersäureaufschluss in der Chemischen Analytik (BayCEER, Uni Bayreuth) ermittelt. Der Aufschluss fand in einem Mikrowellenofen statt. Die genauen Einwaagen und verwendete Chemikalien finden sich in Anhang A2, da die Aufschlussmethode ab Januar 2012 mehrfach leicht abgewandelt wurde.

Die Verfahren wurde mit dem Torf-Referenzmaterial NIMT/UOE/FM/001 (beschrieben in Yafa et al. 2004) überprüft.

Ein Totalaufschluss mit Flusssäure wurde ausgeschlossen, da HF-Aufschlüsse möglicherweise zur Bildung von volatilem AsF₅ führen und somit zu einem Verlust von As. Außerdem sollte das verbleibende Si kein As enthalten, da As nur geringfügig mit Silikaten assoziiert ist (Krachler et al. 2001).

Die Lösungen wurden anschließend, in Abhängigkeit von den Konzentrationen, entweder mittels ICP-OES oder ICP-MS gemessen. Für diese Messung der Aufschlusslösung wurde das Referenzmaterial WW2 (LCG Standards) verwendet.

Für Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden die Nachweisgrenzen im jeweiligen Ergebnisteil angegeben.

3.4 Erfassung der As-Bindungsformen an der Festphase durch sequentielle Extraktion

3.4.1 Auswahl des Extraktionsverfahrens

Die sequentielle Extraktion ermöglicht eine Differenzierung der chemischen Bindungsformen im Untersuchungsmaterial. Bei dieser Methode wird die Probe mit verschiedenen Extraktionsmedien versetzt, welche eine steigende Aggressivität aufweisen, um so im Idealfall nacheinander spezifische Komponenten zu extrahieren und Rückschlüsse auf bedeutende Sorptionsmechanismen zu erhalten.

Für die Untersuchung der Torfproben wurde ein neues Extraktionsschema mit sieben verschiedenen Fraktionen eingeführt, in Anlehnung an Methoden verschiedener Autoren (Tabelle 3-1).

Da sich bei den durchgeführten Vorversuchen verschiedene methodische Probleme zeigten (siehe Anhang B2), wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- 1.) Sequentielle Extraktionen werden in der Bodenkunde in der Regel als Schüttelversuche durchgeführt. Vorversuche zu dieser Studie zeigten, dass dauerhaftes Schütteln von Torf-Lösungsgemischen zum Zerrieb des organischen Materials führen kann und das wiederum eine Kolloidbildung begünstigt. Damit kann es zu einer Fehleinschätzung der Lösungskonzentrationen von As kommen. Die Methode der sequentiellen Extraktion wurde daher abgeändert, so dass die Proben nur zu Beginn und am Ende der Extraktion aufgeschüttelt wurden. Dafür wurden die Extraktionszeiten der Schritte 1-5 auf 22 h erhöht.
- 2.) In den Vorversuchen nahm das As in den Residualfraktionen bis zu 72% des Gesamt-As ein. Das lässt auf eine ungenügende Lösung der vorangegangenen Fraktionen schließen.

Da die Mineralfraktion im Torfmaterial für die Bindung von As von Bedeutung zu sein scheint und die Proben zum Teil hohe Fe- und Al-Konzentrationen enthalten, aber der Torf zu mindestens 30% aus organischer Substanz besteht, sollten die gänzliche Freisetzung von As aus den entsprechenden Torffraktionen gewährleistet werden. Daher wurden die Schritte 4 und 5 der sequentiellen Extraktion dreifach wiederholt.

Tabelle 3-1: Abfolge der sequentiellen Extraktion für die Untersuchung von As-Bindungsformen im Torf, entwickelt nach den Extraktionschemen von Francesconi & Kuehnelt 2004; Tessier et al. 1979 ; Wenzel et al. 2001 ; Anawar et al. 2003 ; Di Giulio & Ryan 1987 sowie Stevenson 1994.

Schritt	Zielfraktion	Extraktionsmittel	t [h]	T [°C]	Referenzen
1	Lösliches As	H ₂ O	22		
2	Unspezifisch sorbiertes As	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	22	20	Wenzel et al. 2001
3	Spezifisch sorbiertes As	0.05 M NH ₄ H ₂ PO ₄	22	20	Wenzel et al. 2001
4	As an reduzierbaren Fe- und Mn-Verbindungen	0.2 M NH ₂ OH·HCl in 25% (v/v) C ₂ H ₄ O ₂	22	96	Anawar et al. 2003 Tessier et al. 1979
5	Organisch gebundenes As	0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇	22	20	Stevenson 1994
6	Restorganische und Sulfid- gebundene Fraktion	0.02 M HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂	2 3	85	Di Giulio & Ryan 1987
		+1 M NH ₄ OAc in 6% HNO ₃	0,5	85	
7	Residualfraktion	HNO ₃ -Aufschluss		20	

3.4.2 Auswahl der Extraktionsmedien

Lösliches As

Im ersten Schritt der sequentiellen Extraktion wurden wasserlösliche As-Spezies mittels deionisierten Wasser aus den Torfproben gelöst. Ein definierter Methanolanteil, wie ihn viele Forscher zur besseren Benetzung der Proben verwenden (Francesconi & Kuehnelt 2004), war nicht notwendig, weil die feldfrischen Proben bereits ausreichend angefeuchtet waren.

Unspezifisch sorbiertes As

Unspezifisch sorbiertes As wird gegen andere Ionen ausgetauscht, wenn sich die Ionenzusammensetzung des Wassers ändert (Tessier et al. 1979). Für die Ermittlung des Anteils dieses elektrostatisch gebundenen As in Böden hat sich (NH₄)₂SO₄ als Extraktionsmittel bewährt, unabhängig von Stärke und Dauer der Extraktion. Im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln wie z.B. NH₄NO₃ oder NH₄OAc ist es effektiver bei der Extraktion von As aus außersphärischen Komplexen (Wenzel et al. 2001).

Spezifisch sorbiertes As

Spezifisch sorbiertes As ist im Boden kovalent gebunden. Diese As-Fraktion wird vom Austauscher durch direkte molekulare Konkurrenz verdrängt. As und P bilden, wegen ihrer ähnlichen Elektronenkonfigurationen, dreiprotonige Säuren mit ähnlichen Dissoziationskonstanten. Bei gleichen Konzentrationen wird Arsenat durch Phosphat ausgetauscht, weil dessen Ionen kleiner sind und eine höhere Ladungsdichte aufweisen

(Wenzel et al. 2001). As, welches durch den Austausch von PO_4 freigesetzt wird, lag wahrscheinlich an Fe-, Al- oder Mn-Oxiden oder Huminsäuren gebunden vor (Thanabalasingam & Pickering 1986). Dabei ist $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ effektiver und auch spezifischer als andere Phosphorverbindungen wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ (Wenzel et al. 2001).

As an reduzierbaren Fe- und Mn-Verbindungen

Eisen- und Manganoxide, welche bedeutende Sorbenten für Spurenmetalle sind, kommen als Erzknollen, Konkretionen, Zement zwischen Partikeln oder als Umhüllungen von Partikeln vor (Tessier et al. 1979). Die As-Fraktion, welche mit den leicht reduzierbaren Mn-Oxiden und den moderat reduzierbaren amorphen Fe-Oxiden assoziiert ist, sollte durch das Auflösen dieser Oxide in Lösung gehen. Hydroxylamin ist bekannt dafür, dass es ein starkes Reduktionsmittel für Fe^{3+} und Mn^{3+} ist. Die Kombination von Hydroxylamin (NH_2OH) mit Essigsäure (CH_3COOH) führt zu einer selektiven Lösung dieser As-Fraktion, weil dabei die Bindung zwischen Metallen und amorphen bzw. schlecht kristallisierten Fe-Oxiden gebrochen wird, ohne Silikate oder organisches Material anzugreifen (Filgueiras et al. 2002).

Organisch gebundenes As

Ca und andere polyvalente Kationen, wie Fe und Al, sind verantwortlich für das Vorliegen organischer Substanz in einem ausgeflockten und unlöslichen Zustand. Daher können Reagenzien, die diese Kationen komplexieren, zum Lösen der organischen Substanz beitragen, wenn die Medien Na^+ -, K^+ - oder NH_4^+ - Ionen enthalten (Stevenson 1994). Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) löst organische Substanz durch die Komplexbildung von K, Ca und trivalenten Metallionen (Bremner & Lees 1949; Dubach 1958; Chao 1984; Hall et al. 1996; Kaste et al. 2005). 0.1 M Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) wirkt selektiv auf die leicht lösliche organische Fraktion, z.B. Metalle, die mit Humin- oder Fulvosäuren assoziiert sind (Filgueiras et al. 2002), und löst organisches Material auf, welches unter natürlichen Bedingungen nahezu unlöslich ist (Hayes et al. 1975).

Restorganische und Sulfid-gebundene As-Fraktion

Das verbleibende As sollte in den Kristallstrukturen von primären oder sekundären Mineralen (Tessier et al. 1979) und dem damit assoziierten organischen Material enthalten sein. Unter normalerweise anzutreffenden Umweltbedingungen sollen sie nicht in größeren Mengen freigesetzt werden.

Wasserstoffperoxid, welches in einem sauren Medium erhitzt wird, oxidiert organisches Material in Böden (Tessier et al. 1979; Filgueiras et al. 2002) und attackiert auch einen Großteil der Sulfidminerale, z.B. Orpiment (Keon et al. 2001). Es ist aggressiver, aber auch weniger selektiv als $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Papp et al. 1991; Tessier et al. 1979). Es kann als Kompromiss

zwischen der kompletten Oxidation von organischem Material und einer minimalen Veränderung von Silikaten angesehen werden (Tessier et al. 1979; Filgueiras et al. 2002).

Um die Readsorption dieser Fraktion zu verhindern, wurde ein zusätzlicher Extraktionsschritt mit Ammoniumacetat bei pH 2 angeschlossen (Filgueiras et al. 2002).

Residualfraktion

Das As in der Residualfraktion wurde durch einen Salpetersäureaufschluss des verbliebenen Probenmaterials in der Chemischen Analytik (BayCEER, Uni Bayreuth) ermittelt (siehe Kapitel 3.3.4).

3.4.3 Ablauf der sequentiellen Extraktion

Mittels sequentieller Extraktion wurden zehn Torfproben aus je zwei Hoch- und Niedermoorböden auf ihre As-Fractionen untersucht (siehe Tabelle 3-1). Im Versuch wurden feldfeuchte Torfproben verwendet, um Bindungstransformationen durch Trocknung zu vermeiden, wie in González et al. (2006) berichtet.

Die Proben wurden entsprechend einem Trockengewicht von 1,4-1,6 g in säuregespülte Polyfluor-Zentrifugenbecher eingewogen und mit 45 ml deionisiertem Wasser, dem ersten Extraktionsmittel, versetzt. Die Gefäße wurden verschlossen und kurz aufgeschüttelt, so dass sich ein gleichmäßiges Boden-Lösungsgemisch ergab.

Während der folgenden Extraktion standen die Proben entsprechend der vorgegebenen Extraktionszeit (Tabelle 3-1) in einer 20 °C-Kammer oder bei den Extraktionsschritten mit höheren Temperaturen (Tabelle 3-1) in einem Ofen.

Anschließend wurden die Proben für 15 Minuten bei 14800 g zentrifugiert und die Extrakte mittels Spritze entnommen, um einen Materialverlust durch Dekantieren zu vermeiden. Die Zentrifugation wurde bis zu viermal wiederholt, um möglichst die gesamte verfügbare Lösungsphase zu entfernen.

Die Extrakte wurden durch einen Polypropylenfilter gegeben und die Fraktionen 1-3 je 15 ml mit 50 µl HNO₃ (65%) stabilisiert.

Anschließend wurde die nächste Extraktionslösung zugesetzt und die Extraktion äquivalent durchgeführt. Die Extraktionsschritte 4 und 5 wurden dreifach wiederholt.

Dem Extraktionsschritt 3 folgte ein Waschschrift, den Schritten 4 und 5 jeweils zwei Waschschrift, um die verbliebene Extraktionslösung aus den Proben zu entfernen. Als Waschlösung wurde 15 ml demineralisiertes Wasser verwendet, da sich das gesamte bereits gelöste As in einem wasserlöslichen Zustand befunden haben sollte.

Nach Extraktionsschritt 7 wurde das verbliebene Probenmaterial im Ofen getrocknet, gemahlen und anschließend aufgeschlossen.

Das Boden-Lösungs-Verhältnis betrug 1:30 außer in Schritt 7, in welchem es 1:31 betrug. Alle verwendeten Chemikalien besaßen den Reinheitsgrad „Pro analysi“. Um abzuschätzen, wie selektiv die in Schritt 4 verwendete $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lösung die Oxidfraktion löst, wurden Extrakte der Schritte 4 und 5 der zehn Torfproben, sowie die Blindproben, in definierten Mengen (0,6-5 ml) im Keramiktiegel eingedampft und am so getrockneten Rückstand mittels C/N-Analysator (Elementar Vario EL Hanau Germany) auf die C-Konzentrationen untersucht.

3.4.4 Fe-Extraktion der Probe GB3 in Vorbereitung für den Sorptionsversuch

Um die Bedeutung von leicht reduzierbaren Fe-, Mn- und Al-Verbindungen für die Sorption von As an der Festphase des Torfes zu überprüfen, sollte aus einer mineralreichen Probe ein großer Anteil dieser Verbindungen entfernt werden. Anschließend sollten die Auswirkungen des Mineralverlustes auf das Sorptionsverhalten von As in der veränderten Probe beurteilt werden.

Es wurden insgesamt 402 g der Probe GB3 mit je 67 g Feuchtwicht in sechs Polypropylen-Gefäße à 500 ml eingewogen. Anschließend erfolgte eine Extraktion mit 185 ml 0,05 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ für 22 h. Nach der Extraktion wurden die Teilproben für 15 min bei 11300 g zentrifugiert und die Extrakte mit einer Spritze abgenommen. Es folgte eine 22-stündige Extraktion mittels 0,2 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% (v/v) Essigsäure bei 96°C in zweifacher Wiederholung. Nach Zentrifugation und Entnahme der Extrakte wurden mit den Torfproben Waschschrte durchgeführt, bei denen die Proben mit 150 ml verdünnter Salzlösung (0,04 mM Ca^{2+} , 0,04 mM Mg^{2+} , 0,04 mM Na^+ , 0,15 mM K^+ , 0,10 mM NH_4^+ , 0,07 mM SO_4^{2-} , 0,09 mM NO_3^- , 0,2 mM Cl^-) einmal aufgeschüttelt wurden und danach 30 min stehen blieben. Abschließend wurden die Lösungen abzentrifugiert. Diese Vorgehensweise wurde wiederholt, bis der pH-Wert bei 4,04 lag und die Probe keinen Geruch mehr nach Essigsäure aufwies. Die so behandelte Probe wird im Folgenden mit GB-Fe bezeichnet.

3.5 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

3.5.1 Vorbereitung eines Hochmoortorfes und einer Huminsäure als Referenzproben

Für die Ermittlung der Bindungsmechanismen von As an Torf wurden FTIR-Spektren einer Torfprobe sowie einer Huminsäureprobe mit verschiedenen Vorbehandlungen aufgenommen. Diese Proben dienten der Erkennung von Mechanismen, über die As und Fe prinzipiell an torfähnliche Organik gebunden sind: Die Torfprobe oder ein ähnliches Ausgangsmaterial sollte kein bzw. wenig As und Fe enthalten. Da es keine torfähnlichen Proben ohne As oder Fe gab, wurden zwei Proben mit geringen Ausgangskonzentrationen ausgewählt: ein Hochmoortorf aus Schweden (Probe SM1) und eine künstliche Huminsäure (Sigma Aldrich, 53680). Sie wurden als Referenz eingesetzt. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Proben sind in Tabelle 4-7 aufgelistet. Diese Proben wurden mit den relevanten Stoffen belegt, so z.B. mit Fe, As oder Fe und As. Anschließend wurden die FTIR-Spektren aller Proben miteinander verglichen.

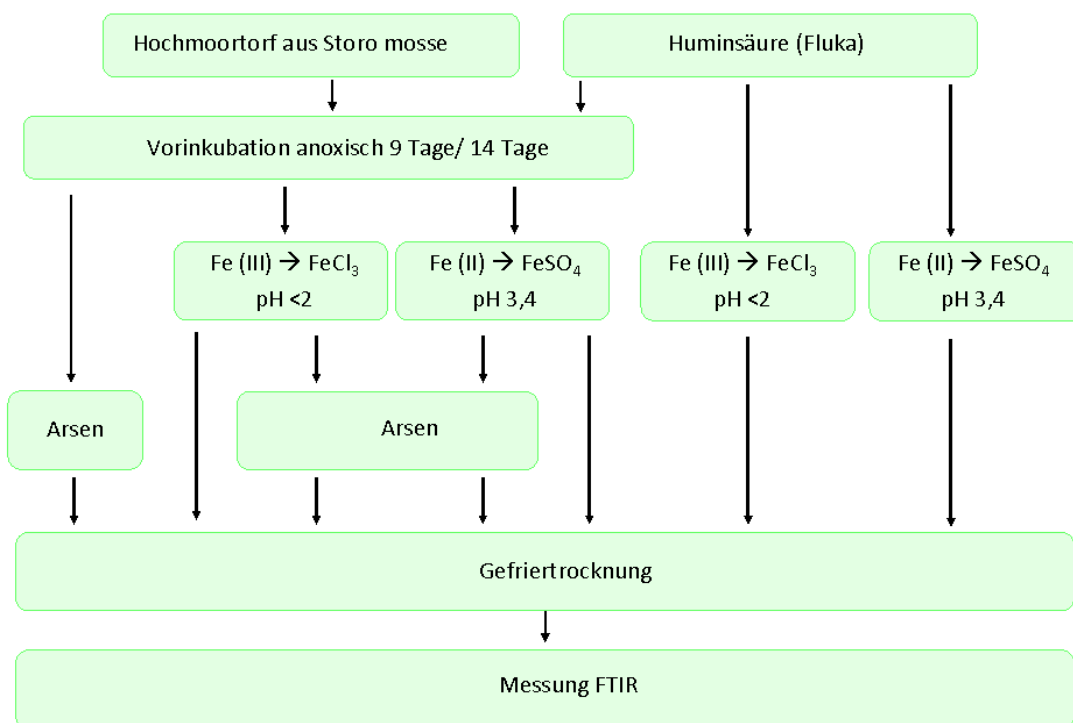


Abbildung 3-1: Übersicht über die Vorbereitung von Proben zur Ermittlung markanter Banden durch die Bindung von As und Fe an organisches Material.

Sieben Parallelproben der Hochmoorprobe SM wurden feldfeucht entsprechend 1,5 g TW eingewogen und anschließend anoxisch, im Dunkeln, bei 20°C inkubiert. Nach neun Tagen erfolgte die Zugabe von 20 ml einer von drei Lösungen verschiedener Fe-Gehalte (Tabelle

3-2) zu je zwei Parallelproben. Zwei Tage später wurde As(V) (pH 3,4) im Verhältnis As/C 1:100 zu je einer Probe der beiden Parallelproben gegeben. Eine weitere Probe wurde mit einer anoxischen As(III)-Lösung versetzt.

Sieben Proben der Huminsäure (Sigma Aldrich) wurden zu je 1 g eingewogen, mit 10 ml deionisiertem Wasser versetzt und mit N₂ begast sowie anschließend in der 20°C-Kammer inkubiert. Lösungen mit Fe-Ionen unter anoxischen Bedingungen (Tabelle 3-2) wurden gestaffelt zwölf und 14 Tage später, mit je 25 ml und 15 ml, zu je zwei Parallelproben zugegeben. Noch einmal 30 Tage später erfolgte die Zugabe einer anoxischen As(III)-Lösung.

Tabelle 3-2: Eigenschaften der drei verwendeten Lösungen für die Dotierung der organischen Substanz mit Fe

Fe-Verbindung	Konzentration der Lösung	pH
Fe(III)Cl ₃	0,2 M	1,5
Fe(III)Cl ₃	0,4 M	1,2
Fe(II)SO ₄ · 7 H ₂ O	0,2 M	3,4

Des Weiteren wurden sieben Parallelproben der Huminsäure mit je 1 g eingewogen und am Tag der Einwaage mit 40 ml einer der drei verschiedenen eisenhaltigen Lösungen (Tabelle 3-2), auf je zwei Parallelproben, versetzt. 14 Tage später wurden 31,5 ml einer 14 · 10⁻² mol/l As(V)-Lösung zu je einer der beiden Proben gegeben, entsprechend einem As/C Verhältnis von 1:1000.

3.5.2 Messung von Spektren an der FTIR

Die FTIR-Spektren wurden mit einem Bruker FTIR-Spektrometer (IFS 48, 4 cm⁻¹ Auflösung) aufgenommen. Alle Messungen wurden im mittleren Infrarot (400-4000 cm⁻¹) durchgeführt. In diesem Messbereich kann die organische Phase der Torfböden untersucht werden, teilweise auch deren Mineralphase.

Zu Beginn einer Messreihe wurde mit einer KBr-Referenztablette (ca. 500 mg) ein Phasenspektrum aufgenommen. Anschließend erfolgte die Herstellung von Presslingen aus 2-3 mg getrocknetem Torf bzw. Huminsäure und 500 mg KBr bei einem Druck von 10 t sowie deren Vermessung in Transmission. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software Opus (Bruker Optik).

3.5.3 Messung weiterer Proben an der FTIR

Anschließend wurden Spektren weiterer Torfproben aufgenommen um zu ermitteln, ob die gefundenen IR-Absorptionen der Referenzproben auch in Torfproben mit natürlich hohen As-Konzentrationen oder in Torfproben nach Sorptionsversuchen zu finden sind. Dazu wurden

14 getrocknete Torfproben aus dem Niedermooren Schlöppnerbrunnen II und Greifenbachstauweiher sowie dem Hochmoor Schlöppnerbrunnen verwendet, ferner eine getrocknete Probe eines Sphagnum-Mooses aus dem Niedermoor Schlöppnerbrunnen II. Eine weitere Torfprobe, Probe SB7 aus dem Niedermoor Schlöppnerbrunnen I (N 50°08'14.2"; E 11°53'01.0") wurde ebenfalls untersucht, zum einem im luftgetrockneten und zum anderen im gefriergetrocknetem Zustand.

Des Weiteren wurden acht Proben untersucht, welche für den Sorptionsversuch 2010 (Anhang B6) mit 5 mg As/g Torf entsprechend einer Lösungskonzentration von 100 mg/l versetzt worden waren. Vier der acht Proben wurden außerdem mit Fe versetzt (Anhang B6). Die Proben wurden anschließend getrocknet und gemahlen sowie in Papiertüten aufbewahrt.

3.6 Sorption und Desorption von As(III) und As(V)

3.6.1 Vorbereitung der Proben und Vorinkubation

Es wurde je eine Probe vom Niedermoor Schlöppnerbrunnen (SB1), Niedermoor Greifenbachstauweiher (GB3), Hochmoor Schlöppnerbrunnen (HS4) und dem Hochmoor aus Schweden (SM1) untersucht. Bei der Sorption von As(V) wurde außerdem eine Teilprobe vom Greifenbachstauweiher GB3 verwendet, bei der zuvor durch zweifache Extraktion der größte Teil des Fe entfernt wurde (GB-Fe) (siehe Abschnitt 3.4.4).

Die genauen Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 4-1 im Abschnitt 4.1 Bodeneigenschaften der untersuchten Torfe aufgelistet.

Nach der Homogenisierung der Proben durch nochmaliges Verkneten in einer Schüssel wurden jeweils vier Parallelproben feldfeucht in säuregespülte 250 ml Afnor-Glasflaschen eingewogen. Die Einwaage entsprach einem Torf-Trockengewicht von 3-4 g. Die genauen Feuchtgewichte und daraus resultierende Trockengewichte befinden sich in Anhang A6 und A7.

Auf die Torfproben wurden 200 ml KCl-Lösung (4 mM) gegeben. Die Salzlösung sollte stärkere pH-Schwankung bei späterer As-Zugabe verhindern. Die Salzkonzentration der KCl-Lösung wurde einem Vorversuch ermittelt (Anhang B7).

Die Einwaage und Lösungszugabe der Proben für die anoxischen Versuche erfolgte in der Glovebox. Die Glasflaschen mit den anoxischen Proben wurden in der Anaerobenkammer mit Gummistopfen verschlossen, so dass sie unter N₂-Atmosphäre standen. Die Proben für den oxischen Versuch wurden im Labor eingewogen und mit locker aufliegenden Gummistopfen vorinkubiert.

Alle Proben wurden für zwei Wochen in der 15°C-Kammer vorinkubiert. Nach sieben bzw. neun Tagen erfolgte die Messung des pH-Wertes der Proben, bei den anoxischen Proben wieder in der Glovebox. Auf den ermittelten pH-Wert wurden die As-Lösungen des Sorptionsversuches und die Salzlösungen des Desorptionsversuchs für jede Probe separat eingestellt ($\pm 0,1$ pH-Einheiten). Die pH-Wert-Angleichung der Lösungen erfolgte mit HCl bzw. KOH.

Nach der Messung des pH-Wertes wurde eine der vier Parallelproben auf einen Rothilabo-Faltenfilter (Art. CA09.1, 5-8 μm , Kontrollnummer 80024010) gegeben und das Filtrat als Bodenextrakt zur Kontrolle von Ausfällungen im Versuch weiter mitgeführt.

Für jede Probe wurden also drei Parallelproben untersucht, außerdem ein Bodenextrakt und ein Blindwert in gleicher Weise behandelt wie die Proben. Der Bodenextrakt diente dazu, mögliche Ausfällungen von Mineralen (wie z.B. Arsenopyrit) während der Zugabe steigender As-Mengen zu erkennen.

3.6.2 Ablauf des Sorptions- und Desorptionsversuches

Nach der Vorinkubation wurden jeder Flasche 20 ml Lösung entnommen. Anschließend erfolgte bei Sorptionsstufe 2 die Zugabe von 20 ml As-Lösung, so dass in der Bodenlösung eine As-Konzentration von 25 $\mu\text{g/l}$ erreicht wurde (Tabelle 3-3). Da sich eine vollständige Entnahme der gesamten Bodenlösung in den Vorversuchen als unmöglich erwies wurde die Bodenlösung zwischen den einzelnen Sorptionsschritten nicht vollständig ausgetauscht, sondern eine Probemenge von 20 ml Bodenlösung entnommen und entsprechend 20 ml As-Lösung zu den Proben zugegeben. Durch die Zugabe verschieden konzentrierter As-Lösungen wurde für jeden Sorptionsschritt in der Bodenlösung eine bestimmte As-Endkonzentration angestrebt (Tabelle 3-3). Die tatsächlichen Endkonzentrationen in den Bodenlösungen variierten allerdings in Abhängigkeit von den zuvor durch die Probenahmen entnommen As-Mengen und des bereits sorbierten As.

Tabelle 3-3: Konzentrationsstufen der Zugabe von As(III) und As(V) bei den Sorptionsversuchen.

Sorptionsstufe	angestrebte Endkonzentration in der Bodenlösung [$\mu\text{g As /l}$]*
1	0
2	25
3	125
4	500
5	1250
6	2500

* die Endkonzentration in den verschiedenen Proben variierte, da bei der Probenahme verschiedene As-Mengen enthalten waren

Für die anoxischen Behandlungen wurden für die As-Zugabe KCl-Lösungen mit As(III), für die oxischen Behandlungen KCl-Lösungen mit As(V) verwendet. Dabei sollten das Kalium aus der verwendeten KCl-Lösung in den hier untersuchten pH-Bereichen keinen signifikanten Einfluss auf die Sorption von As an den Torf haben (Burns et al. 2006, Oti et al. 2011). Bezüglich der Effekte auf die Sorption von As durch Cl^- berichten verschiedene Studien sowohl über verstärkende oder hemmende Wirkung der Sorption von As(III) in Abhängigkeit vom Sorbenten (Negrea et al. 2010) als auch über fehlende Effekte auf die Sorption von As (V) (Youngran et al. 2007). Da die Arsenige Säure im untersuchten pH-Bereich ungeladen auftritt, ist nicht mit einer Sorptionshemmung durch konkurrierende Cl^- -Ionen zu rechnen.

Die Probennahme erfolgte mittels Spritzen mit Kanülen. Diese wurden bei den anoxischen Versuchen auch für die Zugabe der As(III)-Lösungen verwendet, aus denen zuvor noch durch Begasen mit N_2 der O_2 entfernt wurde. Um die Probenahme zu erleichtern, wurde diese für die anoxischen Lösungen unter Zugabe von N_2 in die Flaschen durchgeführt.

Die Proben wurden anschließend geschüttelt und standen für 23 h in der 15°C-Kammer. Es erfolgen vier weitere Zugaben verschiedener Konzentrationen von As in einer 4 mM KCl-Lösung (siehe Tabelle 3-3) nach einer Sorptionszeit von jeweils 23 h.

Anschließend erfolgten an der verbliebenen festen Substanz Desorptionsversuche mit 4 mM KCl-Lösung. Die Verwendung von destilliertem Wasser unterblieb, um starke pH-Schwankungen sowie eine mögliche Dispergierung der organischen Substanz auszuschließen. Das Boden-Lösungsverhältnis betrug auch hier $\geq 1:50$.

Da eine vollständige Entnahme der gesamten Bodenlösung nicht möglich war, erfolgte die Desorption durch eine 1:2 Verdünnung der Lösung. Dazu wurden jeweils 100 ml der überstehenden Lösung aus den Flaschen entnommen. Anschließend wurden 100 ml 4 mM KCl-Lösung zugegeben, welche zuvor an die pH-Werte der jeweiligen Proben angepasst und mit N_2 begast wurden. Die Entnahme der anoxischen Proben erfolgte auch hier wieder unter Zugabe von N_2 . Nach der Zugabe der KCl-Lösungen wurden die Proben geschüttelt und für 23 h bei 15°C stehen gelassen. Die Desorption wurde sechsmal wiederholt.

In allen entnommenen Lösungen der Sorptions- bzw. Desorptionsversuche wurden pH-Werte gemessen. Eine Teilprobe wurde mittels Unterdruck durch Polypropylen-Membranfilter 0,45 μm (VWR, GH-Polypro Ø 50 mm) gesaugt. Die Filter wurden zuvor konditioniert, indem sie mit 2 ml 6,5%iger HNO_3 sowie mindestens 5 ml deionisiertem Wasser und mit 2 ml Probe gespült wurden. Anschließend wurden die Proben mit 50 μl 65%iger HNO_3 auf 15 ml Probe angesäuert. In diesen Proben wurden die Gesamtgehalte an As und Fe mittels ICP-OES und - wenn nötig - mittels ICP-MS durch die Chemische Analytik des BayCEER gemessen.

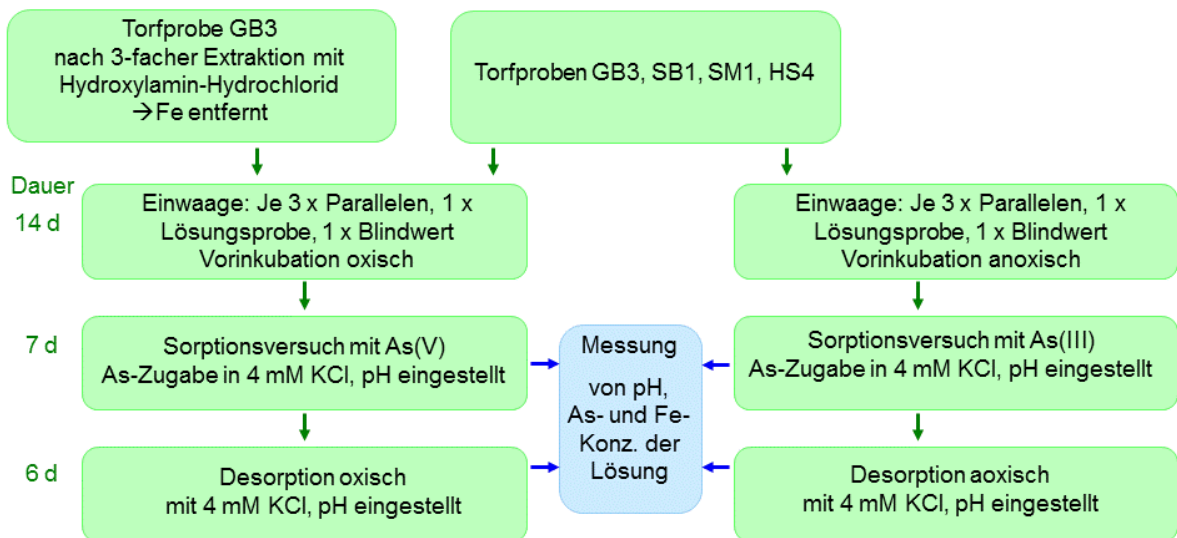


Abbildung 3-2: Übersicht über den Hauptversuch zur Sorption von As an verschiedenen Torfproben (GB3: Niedermoor Greifenbachstauweiher; SB1: Niedermoor Schlöppnerbrunnen; SM1: Hochmoor Schweden; HS4: Hochmoor Schlöppnerbrunnen).

Nach Zugabe der fünften und sechsten As-Konzentrationsstufe zu den Proben wurde jeweils eine Teilprobe durch einen Spritzenvorsatzfilter (VWR, Material PP, 0,45µm, Ø 25 mm) gegeben. Zur Stabilisierung der As-Spezies wurde den Proben anschließend Phosphorsäure zugesetzt (Endkonzentration 10 mM H₃PO₄). Außerdem wurden sie bei 5°C aufbewahrt, bis zur Messung auf die Konzentration von As(V) und As(III) durch die Chemische Analytik des BayCEER mittels HPLC-ICP-MS.

Nach den letzten Probennahmen von 100 ml wurden die anoxischen Proben im Ofen getrocknet. Die restlichen Proben wurden gefriergetrocknet. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien während des Versuches befindet sich im Anhang A3.

3.6.3 Auswahl der maximal zugegebenen As-Menge

Die angestrebten As-Konzentrationen in den Bodenlösungen in dieser Versuchsreihe lagen bei 0-2500 µg/l. Das entsprach einer As-Zugabe von bis zu 179 µg As pro g Torf. Obwohl im Vorversuch (Anhang B6) bei Zugabe von bis zu 5 mg As pro g Torf noch keine Sättigung erreicht werden konnte, wurde die Zugabekonzentration herabgesetzt. Dies liegt darin begründet, dass die Lösungskonzentration im Bereich natürlich vorkommender Konzentrationen liegen sollten: Die maximalen Konzentrationen im Porenwasser von Schlöppnerbrunnen bewegten sich in Abhängigkeit von verschiedenen Jahreszeiten im Bereich von 2,5 µg/l bis 300 µg/l (Huang & Matzner 2006; Blodau et al. 2008). Im Moor Gola di Lago in der Schweiz, fanden sich im Wasserzufluss As-Konzentrationen von 400 µg/l (González et al. 2006).

Ein weiterer Grund für die Herabsetzung der zugegebenen Menge As im Vergleich zum Vorversuch war, dass zu große Unterschiede der Salzfrachten während des Sorptionsversuches zu starken pH-Schwankungen führten (siehe Anhang B6), wodurch die Versuche nicht auswertbar sind.

3.6.4 Zugabe von Formaldehyd zu den Kontrollproben

Während der Sorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen sollte in einem Teil der Proben die mikrobielle Aktivität gehemmt werden, um zu ermitteln, welchen Einfluss Mikroorganismen auf die Sorption von As(III) haben. Es sollte eine Methode gewählt werden, bei welcher der pH-Wert der Proben sowie die Bodeneigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Die Zugabe von Natriumazid und Natriumcyanid hatte in einem Vorversuch (Anhang B6) zu einer starken Extraktion des Fe geführt und musste von daher ausgeschlossen werden. In verschiedenen Studien wurde eine 0,04%ige Formaldehydlösung als angemessenste Methode für die Hemmung von Mikroorganismen in Sedimentproben ausgewiesen, da diese trotz der effektiven Hemmung der Tätigkeit der Mikroorganismen die Konzentrationen gelöster Nährstoffe oder den pH-Wert nicht veränderte (Tuominen et al. 1994; Kairesalo et al. 1995).

19 h vor den ersten Probennahmen wurden 0,22 ml einer 37%igen Formaldehydlösung (Fluka) zu den Proben gegeben, entsprechend 0,04%. Eine weitere Zugabe von 0,11 ml Formaldehyd erfolgte nach der letzten Sorptionsstufe, um die vorangegangene Verdünnung auszugleichen.

Im Weiteren wurden die Proben behandelt wie unter Punkt 3.6.2 beschrieben. Die Desorption der Proben erfolgte allerdings nur in fünf Schritten.

3.6.5 Erstellung der Sorptionsisothermen

Anschließend wurden die Sorption, Desorption bzw. Hysterese der Sorption berechnet und die Ad- und Desorptionsverläufe an Freundlich-Isothermen (Gleichung 1) angepasst. Die Adsorptionsmodel-Parameter K_f und n wurden mittels Sigma Plot ermittelt.

$$q = K_f \cdot c^n \quad (1)$$

Dabei steht q für die adsorbierte Menge des Sorbates und c für die Konzentration des Sorbates in der Lösung. Der Koeffizient K_f beschreibt die Steilheit der Kurve und charakterisiert die Affinität des Sorbates zur Oberfläche des Sorbenten. Die Einheit des Adsorptionskoeffizienten ist von der Wahl des Konzentrationsmaßes der beiden Konzentrationen q und c abhängig, in dieser Arbeit wird sie in $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n$ angegeben.

Der Term n beschreibt die Krümmung der Sorptionsisotherme und damit die Änderung von K_f in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Lösung (Yang 1998). Sie besitzt keine Einheit. Das Bestimmtheitsmaß R^2 zeigt dabei an, in welchem Maß die Variabilität der Sorption durch die Freundlich-Isotherme erklärt wird.

In der Literatur der K_f -Wert öfters in der Einheit $\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n$ angegeben. Zum Vergleich der K_f -Werte mit verschiedenen Einheiten müssen diese umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgte mit der Gleichung:

$$K_f [\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n] = K_f [\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n] \cdot \text{M}^{n-1} \cdot 1000 \quad (2)$$

3.7 Methylierungsversuche

3.7.1 Bildung gelöster methylierter Spezies

Die Methylierung von As wurde an zwei Torfproben des Niedermoores Schlöppnerbrunnen (SB5 und SB6) aus verschiedenen Tiefen untersucht. Die genaue Beschreibung der Proben findet man unter Kapitel 4.1 (Bodeneigenschaften der untersuchten Torfe).

Die Torfproben wurden unter anoxischen Bedingungen in einer Anaerobenkammer gesiebt ($< 1\text{ cm}$). Anschließend wurden sie unter Zugabe von Wasser homogenisiert und je 58 g Probe feucht in Polypropylen-Flaschen eingewogen. Das entsprach einem Trockengewicht von 11 g für Probe SB5 und 5 g für Probe SB6. 350 ml entgastes und deionisiertes Wasser wurde zu den Proben hinzugegeben, welche anschließend in einem Überkopfschüttler für 4 h außerhalb der Glovebox geschüttelt und danach zentrifugiert wurden. Die Gefäße wurden in der Glovebox geöffnet, eine Teilprobe entnommen und auf $0,2 \mu\text{m}$ gefiltert. Weitere 30 ml Lösung wurden mit 65%iger HNO_3 angesäuert ($\text{pH} < 2$) und später außerhalb der Glovebox auf $0,45 \mu\text{m}$ mit Hilfe einer Vakuumpumpe gefiltert. Der restliche Lösungsüberstand wurde mit einer Spritze abgenommen und verworfen.

Nach dieser ersten Extraktion wurden je drei Parallelproben mit vier verschiedenen Behandlungen inkubiert. Bei Behandlung A verbleiben die Proben im Originalzustand, die Teilproben für die Behandlung B bis D wurden mit je 0,35 mg, 1,4 mg bzw. 3,15 mg As (III) in 66 ml 0.01 mol CaCl_2 versetzt (Tabelle 3-4). Die zugegebene As-Lösung stammte aus einer As-Standardlösung (Fluka 01969-100ML-F, 1000 mg/l).

Anschließend wurden die Proben in gasdichten Tecotainer-Beuteln der Firma Tesseraux aus Aluverbundfolien und PE-Verbunden bei 20°C inkubiert. Im Abstand von je einer Woche erfolgten an den Proben zwei weitere Extraktionen mit 250 ml deionisierten Wasser. Dabei

konnten bei den ersten beiden Probenahmen nur 210 bis 275 ml Lösung entnommen werden (Anhang A8), bei der dritten Probenahme 250 ml bei jeder Probe.

Die Proben wurden auf folgende acht As-Spezies untersucht: Arsenige Säure (As(III)), Arsensäure (As(V)), Methylarsonsäure (MMA(V)), Dimethylarsinsäure (DMA(V)), Trimethylarsinoxid (TMAO), Tetramethylarsonium (TETRA), Arsenobetain (AsB) sowie Arsenocholin (AsC). Die Messung der gelösten Spezies erfolgte durch Mitarbeiter der Chemischen Analytik des BayCEER nach der Methode von Kohlmeyer et al. (2002).

Tabelle 3-4: Zugegebene Mengen As zu den Torfproben während der Methylierungsexperimente

Behandlung	As(III) Zugabe Probe SB5 [mg/g]	As(III) Zugabe Probe SB6 [mg/g]
A	0	0
B	0,03	0,07
C	0,13	0,28
D	0,29	0,63

Vor jedem Extraktionsschritt wurden in den Proben der pH-Wert und der Eh-Wert gemessen. Alle Messungen erfolgten in der Anaerobenkammer.

Außerdem erfolgte die Messung von CH₄ und CO₂ in der Gasphase von zwölf weiteren Parallelproben, welche mit 10-11 g frischen Torfmateri als in säuregespülte 50 oder 100 ml-Glasflaschen unter N₂-Atmosphäre in der Glovebox eingewogen wurden. Das entsprach 2 g Trockenmasse für Probe SB5 und 1 g für Probe SB6. Entsprechend dem Hauptexperiment wurden je drei von zwölf Teilproben mit einer äquivalenten Menge As (0 mg, 0,06 mg, 0,24 mg und 0,54 mg) in einer 0,01 molaren CaCl₂ Lösung versetzt.

Die Messung von CO₂ in der Gasphase erfolgte nach 7, 14 und 24 Tagen sowie nach 10, 14 und 24 Tagen für CH₄. Die Gasmessungen erfolgten an einem SRI 8610C Gas-Chromatograph. Sie wurden nur durchgeführt, wenn in den Proben ein Überdruck herrschte, um eine Vermischung der Probe mit der Umgebungsluft während der Injektion der Probe zu vermeiden.

Die erste Gasmessung erfolgte erst 7 Tage nach Beginn des Experimentes aufgrund von Problemen mit dem GC.

Um Abhängigkeiten der Bildung verschiedener organischer As-Spezies (MMA, DMA, AsB und TMAO) von den Untersuchungsbedingungen (As-Konzentration, pH-Wert, Redox-Wert und Beprobungstiefe) genauer einzuschätzen, wurde für jede organische As-Spezies für beide Beprobungszeiträume je eine lineare Regression erstellt. Die Berechnung wurde basierend auf der zugegebenen As-Menge (Gleichung 3) und auf der aktuellen As-Lösungskonzentration (Gleichung 4) durchgeführt.

Dabei wurden die verschiedenen Bedingungen als unabhängige Variablen x , z , w und u eingesetzt:

$$Y = a + \Theta_0 \cdot x_1 + \Theta_1 \cdot z + \Theta_2 \cdot w + \Theta_3 \cdot u \quad (3)$$

$$Y = a + \Theta_0 \cdot x_2 + \Theta_1 \cdot z + \Theta_2 \cdot w + \Theta_3 \cdot u \quad (4)$$

Y - As-Spezies (MMA, DMA, AsB oder TMAO)
 a – Y-Achsenabschnitt
 Θ – Steigung der Geraden
 x_1 – As-Zugabe zu den Proben [$\mu\text{g/g}$]
 x_2 – As-Konzentration der Lösung [$\mu\text{g/g}$]
 z – Beprobungstiefe (0 = 0-18 cm, 1 = 22-32 cm)
 w - pH-Wert
 u – Redox-Wert [mV]

Die aus den verschiedenen Regressionen ermittelten Regressionskoeffizienten Θ (Steigung der Geraden) drücken für den vorliegenden Versuch die Stärke des Zusammenhangs der As-Spezies mit den verschiedenen Einflussgrößen aus. Da die ermittelten Θ -Werte der verschiedenen Einflussgrößen z.T. verschiedene Einheiten aufweisen sind sie nicht direkt vergleichbar, sondern nur relativ zur Schwankung der Einheitsgröße, z.B. des pH-Wertes.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Regressionskoeffizienten Θ , wurden diese für jede Einflussgröße in einem Diagramm dargestellt (Abschnitt 4.8.4), so dass die Einflüsse auf die einzelnen As-Spezies leichter zu vergleichen sind. Zur besseren Übersicht wurden die dargestellten Geraden im Mittelpunkt der X-Achsen zentriert. Beim dargestellten X-Achsen-Bereich handelt es sich um den Bereich der Einflussdaten, welche zwischen dem 10%- und dem 90%-Quantil liegen. Da die Bedingung „Beprobungstiefe“ nur als 0 oder 1 eingesetzt wurde, wurden die daraus resultierenden Θ -Werte als Balkendiagramm dargestellt.

3.7.2 Bildung volatiler As-Spezies im Torf des Niedermoors Schlöppnerbrunnen II

Neben der Erfassung gelöster methylierter As-Verbindungen sollte in einem weiteren Versuch die Entwicklung der volatilen methylierten As-Spezies Methylarsenit ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$), Dimethylarsenit ($(\text{CH}_3)_3\text{AsH}$), Trimethylarsin ($(\text{CH}_3)_3\text{As}$) sowie Arsin (AsH_3) untersucht werden.

Dazu wurden sechs Parallelproben einer feldfrischen Torfprobe aus dem Niedermoor Schlöppnerbrunnen (SB8) in einer Anaerobenkammer unter N_2 -Atmosphäre in säuregespülte Glasflaschen eingewogen und die Proben 1-3 mit je 100 ml und die Proben 4-6 mit je 80 ml verdünnter Salzlösung (0,04 mM Ca^{2+} , 0,04 mM Mg^{2+} , 0,04 mM Na^+ , 0,15 mM K^+ , 0,10 mM NH_4^+ , 0,07 mM SO_4^{2-} , 0,09 mM NO_3^- , 0,2 mM Cl^-) versetzt. Das Feuchtgewicht der Proben vor der Berechnung betrug 61-62 g, entsprechend 5 g Trockengewicht. Die Probenflaschen wurden verschlossen und für sieben Tage bei 15°C vorinkubiert.

Anschließend wurden drei Parallelproben mit einer As_2O_3 -Lösung so eingestellt, dass die End-Lösungskonzentration in den Proben 5 mg/l entsprach.

Einen Tag nach der As-Zugabe wurden die methylierten As-Spezies sowie Arsin in der Gasphase gemessen. Die Messung erfolgte durch Mitarbeiter der Chemischen Analytik (BayCEER, Universität Bayreuth) mit Hilfe eines automatisierten Cryotrapping-Cryofocussing-Systems (CT-CF). Dabei hat das CT-CF-System die Funktion, die Proben aufzukonzentrieren, welche dann eine GC durchlaufen. Anschließend werden die Proben mittels Y-Split geteilt und je eine Teilprobe wurde mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und einem Elektronenstossionisations-Massenspektrometer (EI-MS) gemessen (Ilgen & Huang 2003).

Die gesamte Gasphase des Headspaces der Probenflaschen wurde für diese Messung gegen N₂ ausgetauscht. Eine und vier Wochen nach der ersten Gasentnahme wurden erneut die Gasphasen der Proben auf As-Spezies untersucht.

Nach 35 Tagen Inkubation, fünf Tage nach der letzten Gasmessung in den Proben, wurde die Lösungsphase der Proben außerdem auf die löslichen As-Spezies As(III), As(V), MMA(V) und DMA(V) untersucht. Dafür wurden die Probenlösungen auf 0,45 µm gefiltert und in der Chemischen Analytik per HPLC-ICP-MS gemessen, wie unter Huang et al. (2009) beschrieben.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bodeneigenschaften der untersuchten Torfe

Alle Proben wurden bezüglich ihres Wassergehaltes sowie den Konzentrationen an As und Fe untersucht. Die pH-Werte, C- und N-Gehalte sowie die Konzentrationen von S, Mn, Si und Al wurden nur für ausgewählten Proben ermittelt (Tabelle 4-1).

Die Wassergehalte der Proben lagen zwischen 65% und 93%, wobei niedrigere Wassergehalte zwischen 65% und 86% nur in den Niedermoorproben auftraten (Anhang A1).

Die As-Konzentrationen der Proben lagen in den Hochmooren zwischen 6 und 9 mg/kg, im Mittel bei 7 mg/kg. In den Niedermooren bewegten sich die As-Konzentrationen zwischen 9 und 1985 mg/kg mit einem Mittelwert von 98 mg/kg, der Median lag allerdings bei 36 mg/kg. Auch die Fe-Konzentrationen der Hochmoore lagen mit 0,4-1,5 g/kg und einem Mittelwert von 0,8 g/kg deutlich unter denen der Niedermoore mit 1,8-16,3 g/kg und einem Mittelwert von 8,8 g/kg.

Auch bezüglich der Parameter pH-Werte, C-Gehalte, C/N-Verhältnisse und Al-Konzentrationen zeigten Hoch- und Niedermoor deutliche Unterschiede. Die ermittelten pH-Werte (CaCl_2) der Hochmoorproben schwankten im Bereich von 2,8-3,3, die der Niedermoortorfe in Bereich von 3,7-4,3. Die C-Gehalte der Hochmoorproben übertrafen mit 47-52% deutlich die der Niedermoortorfe mit 13-44%. Ebenso sind die C/N-Verhältnisse der Hochmoorproben mit 33-59% deutlich höher als die der Niedermoorproben mit 19-28%.

Die Al-Konzentrationen lagen in den Hochmooren mit 1,4-4,1 g/kg deutlich unter denen in den Niedermooren mit 12,4-24,8 g/kg.

Die genauen Koordinaten der Probennahmestellen, Beprobungstiefen und Wassergehalte sowie die Verwendung der einzelnen Proben befinden sich im Anhang A1.

Tabelle 4-1: Eigenschaften aller untersuchten Bodenproben der Hauptversuche (n.b. - Werte nicht bestimmt).

Proben- Bezeichnung	Herkunft	Art des Moores	pH-Wert (H ₂ O)	pH-Wert (CaCl ₂)	KAK* [cmolc/kg]	C [%]	N [%]	C/N	As [mg/kg]	Fe [g/kg]	S [g/kg]	Mn [mg/kg]	Si [g/kg]	Al [g/kg]
SB1	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	5,0	4,3		40	2	24	33,3	16,3	5,2	27,2	n.b.	13,6
SB2	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	4,9	3,9		13	1	22	8,9	7,4	2,3	55,1	n.b.	24,3
SB3	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	4,9	3,7		16	1	22	9,1	6,3	2,3	56,0	n.b.	24,8
SB4	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor		3,3		31	1	31	6	3,6	1,8	28,6	24	27,4
SB5	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	4,1		72	37	2	24	9,5	4,4	3,8	32,0	0,6	23,7
SB6	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	3,9		38	34	1	28	29,0	15,9	5,3	24,5	0,5	14,0
SB7	Schlöppnerbrunnen I	Niedermoor	4,7	3,8		45	2	28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
SB8	Schlöppnerbrunnen II	Niedermoor	5,0			42	2	23	444	15,3	5,5	32,6	n.b.	14,1
GB 1	Greifenbachstauweiher	Niedermoor		4,3	53	32	2	19	1985,0	13,2	5,8	61,3	1,7	18,0
GB 2	Greifenbachstauweiher	Niedermoor		3,8	38	33	1	25	114,2	5,7	4,4	55,6	1,5	23,1
GB 3	Greifenbachstauweiher	Niedermoor		4,2	53	40	2	20	444	1,9	7,4	32,6	n.b.	12,4
GB 5	Greifenbachstauweiher	Niedermoor		3,8	45	44	2	21	927,1	1,8	9,4	39,0	1,1	13,0
HS1	Schlöppnerbrunnen III	Hochmoor	3,9	3,0		49	1	39	9,0	0,9	6,4	17,3	n.b.	4,1
HS2	Schlöppnerbrunnen III	Hochmoor	3,8	2,8		52	1	56	6,8	0,4	4,2	14,7	n.b.	1,8
HS3	Schlöppnerbrunnen III	Hochmoor	3,7	2,8		52	1	59	6,3	0,5	2,8	17,1	n.b.	1,4
HS4	Schlöppnerbrunnen III	Hochmoor	4,2	3,3		47	1	42	6,8	1,5	6,6	42,9	n.b.	3,7
SM1	Store Mosse	Hochmoor	4,0	2,9		50	1	33	7,1	0,6	5,9	13,1	n.b.	1,8

Schätzung nach der Ad-hoc-AG-Boden 2005

4.2 Sequentielle Extraktion von As aus Torfproben

4.2.1 Verteilung der As-Fractionen in den Proben

Aus den zehn Torfproben konnten insgesamt 59-99% des vorhandenen As gelöst werden, das restliche As verblieb in der Residualfraktion (Abbildung 4-1).

Die lösliche Fraktion nahm in den meisten Torfproben einen kleinen Anteil von 1,2-5,7% vom gesamten extrahierten As ein, einzige Ausnahme war Probe GB2 mit 20%. Das lösliche As in den Hochmooren betrug dabei zwischen 0,13 und 0,2 mg/kg, in den Niedermooren war es mit 0,2 und 36,7 mg/kg deutlich mehr (Einzelwerte im Anhang A5).

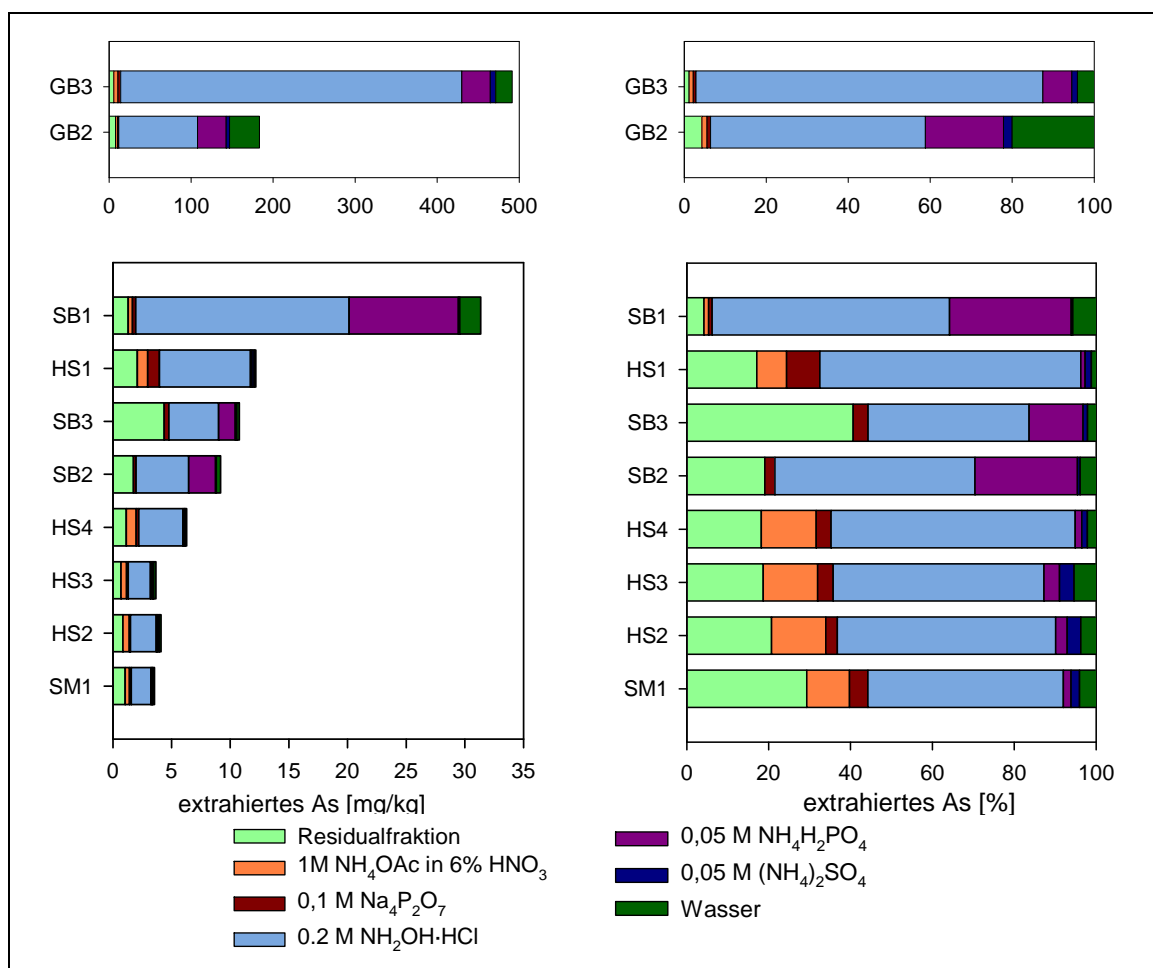


Abbildung 4-1: Extrahiertes As in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge As, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten As.

Der Anteil an unspezifisch sorbiertem As ($0,5\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) war in allen Proben, mit einem Anteil von 0,4-3,6% des Gesamt-As (Abbildung 4-1), gering. Das lösliche sowie das unspezifisch sorbierte As nahmen maximal 7% des Gesamt-As der Proben ein, eine Ausnahme war die Probe GB2 aus dem Greifenbachstauweiher mit 22%.

In der spezifisch sorbierten As-Fraktion ($0,05 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) der mineralreichen Niedermoortorfe des Schlöppnerbrunnens und des Greifenbachstauweiher befanden sich 1,4-34,9 mg/kg As. Das entspricht einem Anteil von 7,1-29,7%. Aus den Hochmoortorfproben wurden 0,07-0,14 mg/kg gelöst, entsprechend 1,1-3,8% (Abbildung 4-1).

Die Fraktion des an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen As ($0,2 \text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) enthielt mit 39-85% den größten Anteil des extrahierbaren As (Abbildung 4-1). Aus den beiden Proben des Greifenbachstauweiher lösten sich 96 und 416 mg/kg As, aus den Proben des Niedermoors Schlöppnerbrunnen zwischen 4,2 und 18,2 mg/kg. Die Hochmoorproben enthielten 1,7-7,8 mg/kg As in der an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen Fraktion. Auffällig war, dass sich in den Extrakten der an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen As-Fraktion hohe Konzentrationen organischen C befanden – bis zu 3 g/l.

Mit der organisch gebundenen As-Fraktion ($0,1 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) wurden nur geringe Mengen des As (0,6-8,1%) aus den Torfen gelöst (Abbildung 4-1). Im Mittel lagen dabei die Anteile von As in den Hochmoorproben mit 2,8-8,1% über denen der Niedermoorproben mit 0,6-3,6%.

Die Extrakte enthielten im Mittel 538-771 mg/l C, also deutlich geringere Konzentrationen als in der vorangegangenen Fraktion. Da bereits in der vorangegangenen Fraktion größere Anteile des organischen C gelöst wurden, liegt der Anteil des organisch gebundenen C wahrscheinlich über dem in dieser Fraktion gelösten Prozentsatz.

Der Anteil organischen Materials in dieser organisch gebundenen Fraktion war wahrscheinlich nicht mit Metalloxiden oder Hydroxiden vergesellschaftet, zumal nur noch vergleichsweise geringe Mengen Fe mitgelöst wurden (2,4-140,4 mg/kg).

Die restorganische und Sulfid-gebundene As-Fraktion ($1 \text{ M NH}_4\text{OAc}$) beinhaltet As aus den Kristallstrukturen von primären oder sekundären Mineralen (Tessier et al. 1979) und dem damit assoziierten organischen Material. Sie zeigte vor allem Bedeutsamkeit bei den Hochmoorproben HS1-HS4 und SM1, wo sie 7-14% des gesamten extrahierten As enthielt, entsprechend 0,5-0,9 mg/kg (Abbildung 4-1). Bei den Niedermoortorfen wurden mit der restorganisch und Sulfid-gebundenen As-Fraktion bis zu 5,1 mg/kg As extrahiert. Das entsprach allerdings, aufgrund der hohen As-Gesamtgehalte in den Torfproben, maximal 1,3% des Gesamt-As.

Die Residualfraktion der Torfe enthielt zwischen 1% und 41% des As der Proben, entsprechend 0,7-2,1 mg/kg für die Hochmoorproben und 1,3-7,9 mg/kg für die Niedermoorproben. Außerdem verblieben in dieser Fraktion 5-47% des Gesamt-Fe und 18-60% des Gesamt-Al. Dabei blieb in den Proben mit den höchsten Anteilen an Fe und Al in der Residualfraktion auch anteilig das meiste As ungelöst.

4.2.2 Gelöstes Fe in den verschiedenen Fraktionen

Während der sequentiellen Extraktion wurden aus den zehn Torfproben 53-95% des enthaltenen Fe extrahiert. Das entsprach bei den Niedermoorproben 1,3-14,3 g/kg und bei den Hochmoorproben 0,1-1,3 g/kg. Aus den Proben aus dem Hochmoor Schlöppnerbrunnen und aus der Probe SB1 wurden $\geq 8\%$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gelöst (Abbildung 4-2), aus den restlichen Proben zwischen 0,7 und 4,4%.

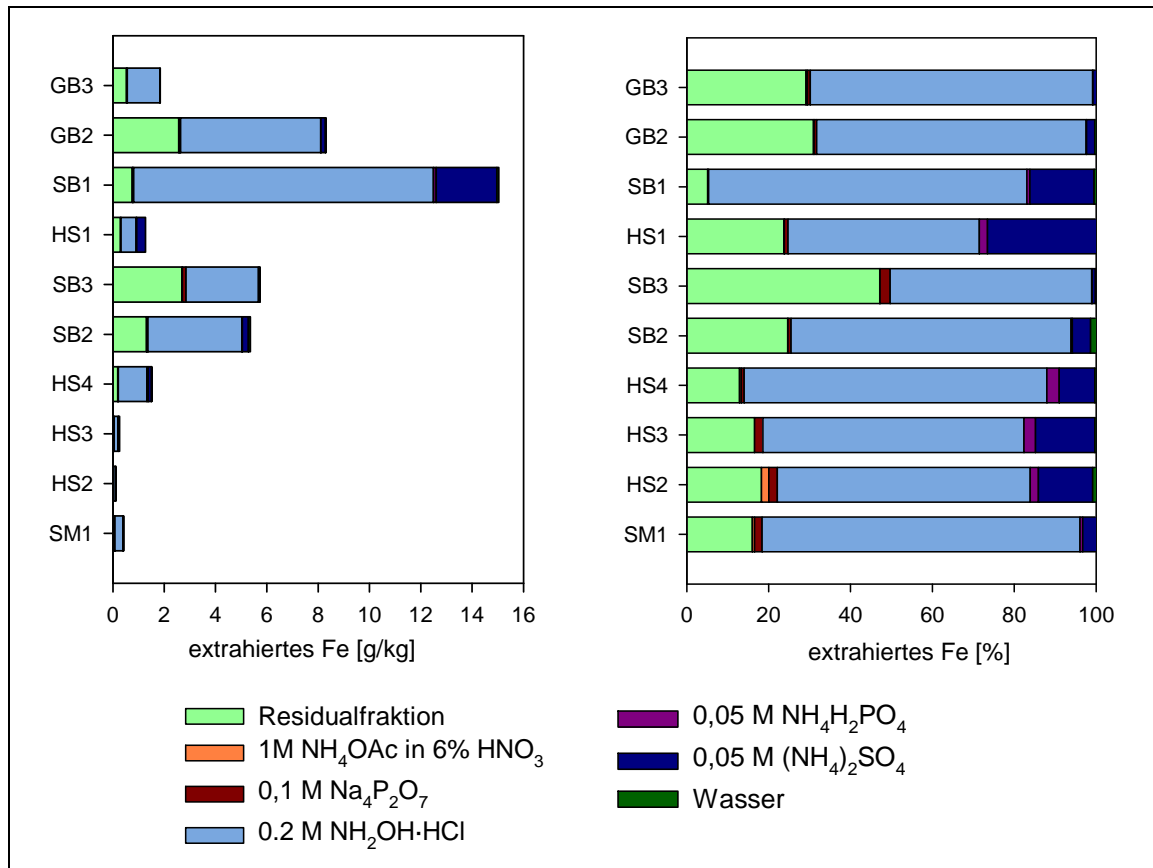


Abbildung 4-2: Extrahiertes Fe in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Fe, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Fe.

Der größte Anteil des Fe wurde mit 47-78% durch Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) extrahiert, entsprechend 1,3-11,7 g/kg für Niedermoorproben und 0,08-1,1 g/kg für die Hochmoorproben. In den anderen vier Fraktionen wurden jeweils nicht mehr als 3% des Gesamt-Fe extrahiert (Abbildung 4-2).

4.2.3 Gelöstes Al in den verschiedenen Fraktionen

Aus den zehn Torfproben wurden 40-82% des enthaltenen Al extrahiert (Abbildung 4-3). Dabei lagen die extrahierten Konzentrationen bei den Niedermoorproben mit 6,8-14,4 g/kg deutlich über denen der Hochmoorproben mit 0,5-3,2 g/kg. Es verblieben zwischen 18% und 60% des Aluminiums in der Residualfraktion. In der wässrigen Fraktion befand sich maximal 0,8% des Al, in der Austauscherfraktion zwischen 0,3% und 5,8%.

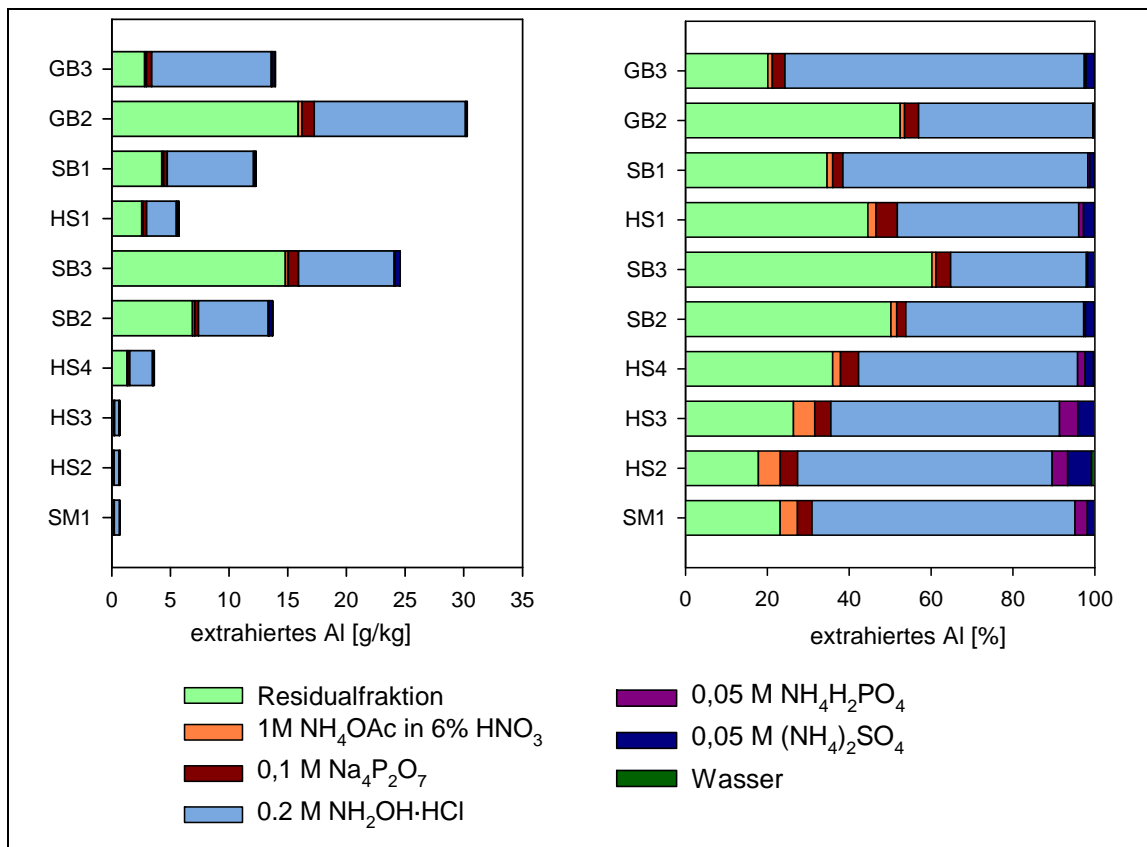


Abbildung 4-3: Extrahiertes Al in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Al, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Al.

In den Fraktionen 2 und 3 wurde aus den Hochmoortorfen mehr Al extrahiert als aus den Niedermoorproben (Abbildung 4-3). Der größte Anteil des Al wurde mit 33-73% aus den Niedermoorproben und 44-64% aus den Hochmoorproben mittels Hydroxylaminhydrochlorid extrahiert, entsprechend 6,0-12,9 g/kg für die Niedermoorproben bzw. 0,4-2,5 g/kg für die Hochmoortorfe. Aus der organischen Fraktion wurden zwischen 1% und 5% des Al freigesetzt.

4.2.4 Gelöstes Mn in den verschiedenen Fraktionen

Während der sequentiellen Extraktion wurden aus den Torfproben 42-94% des enthaltenen Mn extrahiert (Abbildung 4-4). Das entsprach bei den Niedermoorproben 35-73 mg/kg und bei den Hochmoorproben 11-36 mg/kg. In der wasserlöslichen Fraktion befand sich in den Proben, mit Ausnahme der Proben aus dem Greifenbachstauweiher, kein Mn. Hohe Anteile des Mn wurden vor allem aus den Hochmoorproben in den Austauscherfraktionen freigesetzt.

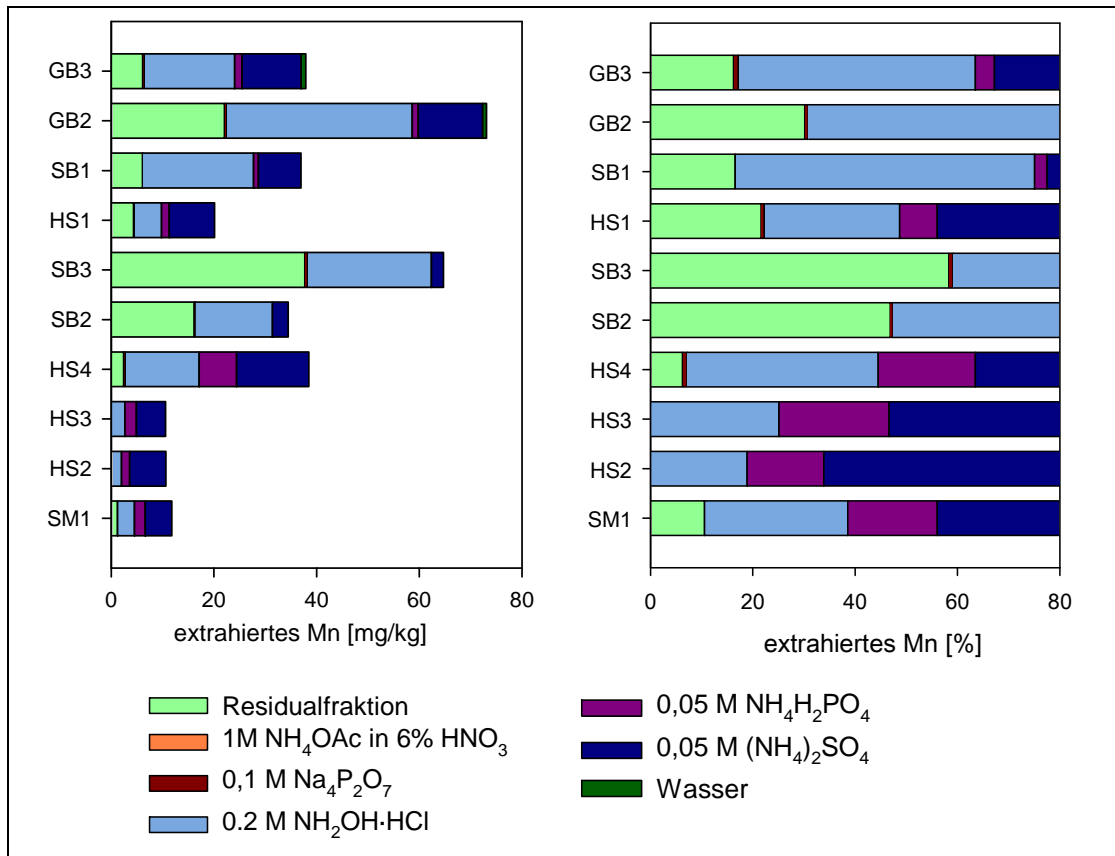


Abbildung 4-4: Extrahiertes Mn in den verschiedenen Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Mn, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Mn.

Aus den Hochmoorproben wurden mittels (NH₄)₂SO₄ zwischen 37% und 66% und mittels NH₄H₂PO₄ zwischen 7% und 22% Mn gelöst. Bei den Niedermoorproben entsprach der Anteil jeweils 4-30% und 0-4%. Absolut lagen die entfernten Mn-Mengen für alle Proben im Bereich von 2-14 mg/kg mittels (NH₄)₂SO₄ und 0-7 mg/kg für NH₄H₂PO₄ (Abbildung 4-4).

Ein großer Anteil des Mn ging mittels NH₂OH·HCl in Lösung, 37-58% in den Niedermoorproben und 19-37% in den Hochmoorproben. Das entsprach 15-39 mg/kg für die Niedermoorproben und 2-14 mg/kg für die Hochmoorproben. Die Residualfraktion enthielt in den Niedermoorproben zwischen 16-58% und in den Hochmoorproben 0-22% des Mn. In den Hochmoorproben verblieben dabei mit 0-4 mg/kg deutlich geringere Konzentrationen an Mn in der Residualfraktion als in den Niedermoorproben mit 6-34 mg/kg (Abbildung 4-4).

4.2.5 C-Gehalte in den Extrakten der Fraktionen 4, 5 und in der Residualfraktion

In den Extrakten der Fraktion 4 (0,2 M Hydroxylaminhydrochlorid), welche das an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide sorbierte As lösen sollte, wurden im Mittel zwischen 1 und 3 g/l C mitgelöst, das entsprach Mengen zwischen 38 mg/g und 249 mg/g (Tabelle 4-2). In den Niedermoorproben wurden so zwischen 24% und 68% des enthaltenen C mitgelöst, in den Hochmoorproben zwischen 25% und 37%.

In den Extrakten der Fraktion 5 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), welche die organische Substanz lösen sollte, wurden zwischen 0,5 und 0,8 g/l C gelöst, das entsprach Mengen zwischen 18 mg/g und 38 mg/g (Tabelle 4-3). In den Niedermoorproben wurden so zwischen 8% und 24% des enthaltenen C gelöst, in den Hochmoorproben zwischen 5% und 8%.

Tabelle 4-2 Extrahierter C und Verhältnis des extrahierten C [mol] zu verschiedenen Metallen [mol] in den Lösungsextrakten der Fraktion 4

Probe	C [mg/kg]	C : As	C : Fe	C : Mn	C : Al
SB1	215	$7.37 \cdot 10^4$	86	45550	66
SB2	64	$8.92 \cdot 10^4$	81	19465	24
SB3	38	$5.63 \cdot 10^4$	63	7262	11
GB2	223	$1.44 \cdot 10^4$	189	28218	39
GB3	249	$3.73 \cdot 10^3$	909	64759	55
HS1	172	$1.38 \cdot 10^5$	1346	147739	152
HS2	130	$3.69 \cdot 10^5$	8386	295389	652
HS4	190	$3.16 \cdot 10^5$	790	60425	220
HS3	163	$5.38 \cdot 10^5$	4579	280753	950
SM1	149	$5.50 \cdot 10^5$	2158	206287	750

Die extrahierten Mengen an C in der Fraktion 4 sind wesentlich höher als die in der jeweiligen Fraktion 5. In Fraktion 4 sollten aber in erster Linie reduzierbare Metallverbindungen gelöst werden. Das mitgelöste C war vermutlich mit diesen Verbindungen assoziiert. Da sowohl die Metallverbindungen als auch der organische C als Sorbenten für As gelten, erschwert das die Aussage darüber, woran das gelöste As zuvor gebunden war. Betrachtet man die Verhältnisse von C:As und Fe:As, zeigt sich, dass das Verhältniss von C:As in Fraktion 4 wesentlich kleiner ist als in Fraktion 5, in der das mit der organischen Substanz verbundene As gelöst werden sollte. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass das in Fraktion 4 gelöste As zum größten Teil von den gelösten Mineralphasen stammt. Trotz der hohen C-Konzentrationen in Fraktion 4 ist das Verhältnis von C:Fe und C:Al in Fraktion 4 (Tabelle 4-2) wesentlich geringer als in Fraktion 5 (Tabelle 4-3). Das spiegelt wider, dass in Fraktion 4 im Verhältnis zum C ein wesentlich höherer Anteil an Fe und Al gelöst wurde als in Fraktion 5. Für Mn zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten (Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Extrahierter C und Verhältnis des extrahierten C [mol] zu verschiedenen Metallen [mol] in den Lösungsextrakten der Fraktion 5.

Probe	C [mg/kg]	C : As	C : Fe	C : Mn	C : Al
SB1	31	$7,24 \cdot 10^5$	4472	2260	222
SB2	18	$4,89 \cdot 10^5$	1957	423	129
SB3	38	$6,05 \cdot 10^5$	1264	323	98
GB2	36	$1,49 \cdot 10^5$	3373	340	77
GB3	31	$6,27 \cdot 10^4$	12107	413	162
HS1	37	$2,34 \cdot 10^5$	14979	1432	276
HS2	25	$1,38 \cdot 10^6$	48974	-	1876
HS4	28	$7,64 \cdot 10^5$	11863	372	390
HS3	30	$1,35 \cdot 10^6$	26559	-	2487
SM1	31	$1,21 \cdot 10^6$	19295	-	2823

Nimmt man nun an, dass in Fraktion 5 das gesamte gelöste As an die organische Substanz gebunden war und legt man das Verhältnis von C:As aus Fraktion 5 zu Grunde (Tabelle 4-3), kann man abschätzen, welcher Anteil des As in Fraktion 4 aus der gelösten organischen Substanz stammt. Es zeigt sich, dass in den Niedermoorproben 82-94% des As und in den Hochmoorproben 41-73% an die Mineralphase gebunden waren (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Abschätzung des Anteils der an organische Substanz und an die mineralische Phase gebundenen As in Fraktion 4, ermittelt mit dem Verhältnis von C:As in Extraktionsschritt 5.

Probe	As extrahiert in Fraktion 4	As an organischer Substanz (berechnet)	As an Mineralphasen (berechnet)	berechneter Anteil As in Mineralfraktion
	[μg]	[μg]	[μg]	[%]
SB1	27,5	2,8	25	90
SB2	6,9	1,3	5,7	82
SB3	6,4	0,6	5,8	91
GB2	144,3	14	130	90
GB3	631,5	38	593	94
HS1	11,7	6,9	4,8	41
HS2	3,3	0,9	2,4	73
HS4	5,6	2,3	3,3	59
HS3	2,9	1,1	1,7	60
SM1	2,5	1,1	1,4	55

In der Residualfraktion der Torfproben verblieben zwischen 28-145 g C/kg aus den Niedermooren und 148-276 g C/kg aus den Hochmooren. Dabei verblieb in den Niedermoorproben aus dem Greifenbachstauweiher deutlich mehr C als in denjenigen aus dem Schlöppnerbrunnen. Aus den Niedermoorproben wurden 64-79% des vorhandenen C extrahiert, aus den Hochmoorproben 46-69%.

Tabelle 4-5: Kohlenstoffgehalt in den Torfproben vor und nach der sequentiellen Extraktion (Schritt 1-5) sowie Anteil des extrahierten organischen C.

Probe	Ausgangs-C-Gehalt [mg/g]	residualer C [mg/g]	extrahierter C [%]
SB1	406,7	90,9	78
SB2	132,2	28,0	79
SB3	161,1	54,5	66
GB2	327,3	112,0	66
GB3	406,2	144,7	64
HS1	493,3	179,3	64
HS2	518,4	231,4	55
HS3	511,8	276,0	46
HS4	476,3	148,6	69
SM1	492,7	190,5	61

4.2.6 Vergleich der extrahierten Mengen von As, Fe, Mn und Al mit den Gesamtgehalten

Vergleicht man die Summen des extrahierten As, Fe und Mn mit den Gesamtgehalten der Proben, so findet man eine gute Übereinstimmung (Tabelle 4-6). In Probe GB2 trat allerdings eine große Differenz bezüglich der As-Konzentrationen auf, es wurden 183 mg/kg As als Summe des As der sequentielle Extraktion ermittelt, die Gesamtkonzentration betrug aber nur 114 mg/kg As. Eine große Differenz zeigte sich in Probe GB2 auch bei den Fe-Konzentrationen auf (Tabelle 4-6). Deutliche Differenzen gab es in den Proben SB2, HS2, HS3 und SM1 bezüglich der Al-Konzentrationen.

Tabelle 4-6: Vergleich der As-Gesamtkonzentrationen in den Proben (As ges) mit der Summe aller As-Extrakte inklusive der Residualfraktion (As extr.).

Name	As ges mg/kg	As extr. mg/kg	Fe ges mg/kg	Fe extr. mg/kg	Mn ges mg/kg	Mn extr. mg/kg	Al ges mg/kg	Al extr. mg/kg
SB1	33	31	16280	15040	27	37	13587	12300
SB2	9	9	7407	5354	55	35	24274	13713
SB3	9	11	6282	5731	56	65	24773	24577
GB2	114	183	5736	8307	56	73	23096	30294
GB3	444	492	1893	1845	33	38	12410	13947
HS1	9	12	928	1272	17	20	4067	5727
HS2	7	4	367	117	15	11	1780	720
HS3	6	4	485	260	17	11	1354	690
HS4	7	6	1502	1512	43	39	3670	3630
SM1	7	3	555	413	13	12	1836	695

In Proben GB2 und HS1, in denen bei der sequentiellen Extraktion höhere Konzentrationen an Fe und Al gemessen wurden, fanden sich auch höhere As-Konzentrationen als in den Gesamtgehalten. In Probe GB3 wurden bei der Extraktion höhere Al-, Mn- und As-Konzentrationen ermittelt, allerdings waren die Fe-Konzentrationen etwas geringer. In den

Proben SB1, HS2, HS3, und SM1 wurden geringere Fe- und Al- sowie auch As-Konzentrationen gemessen (Tabelle 4-6). Für die Proben HS4, SB2 und SB3 wurden diese Tendenzen allenfalls partiell gefunden.

4.2.7 Zusammenhang der Summe aller Extrakte von Fe, Mn, Al und As

Betrachtet man den Zusammenhang zwischen der Summe der in allen Extrakten (auch Residualfraktion) extrahierten Menge an Fe und dem entsprechendem As, so zeigt sich für die Proben des Niedermoores Schläppnerbrunnen ein signifikanter Zusammenhang (Abbildung 4-5).

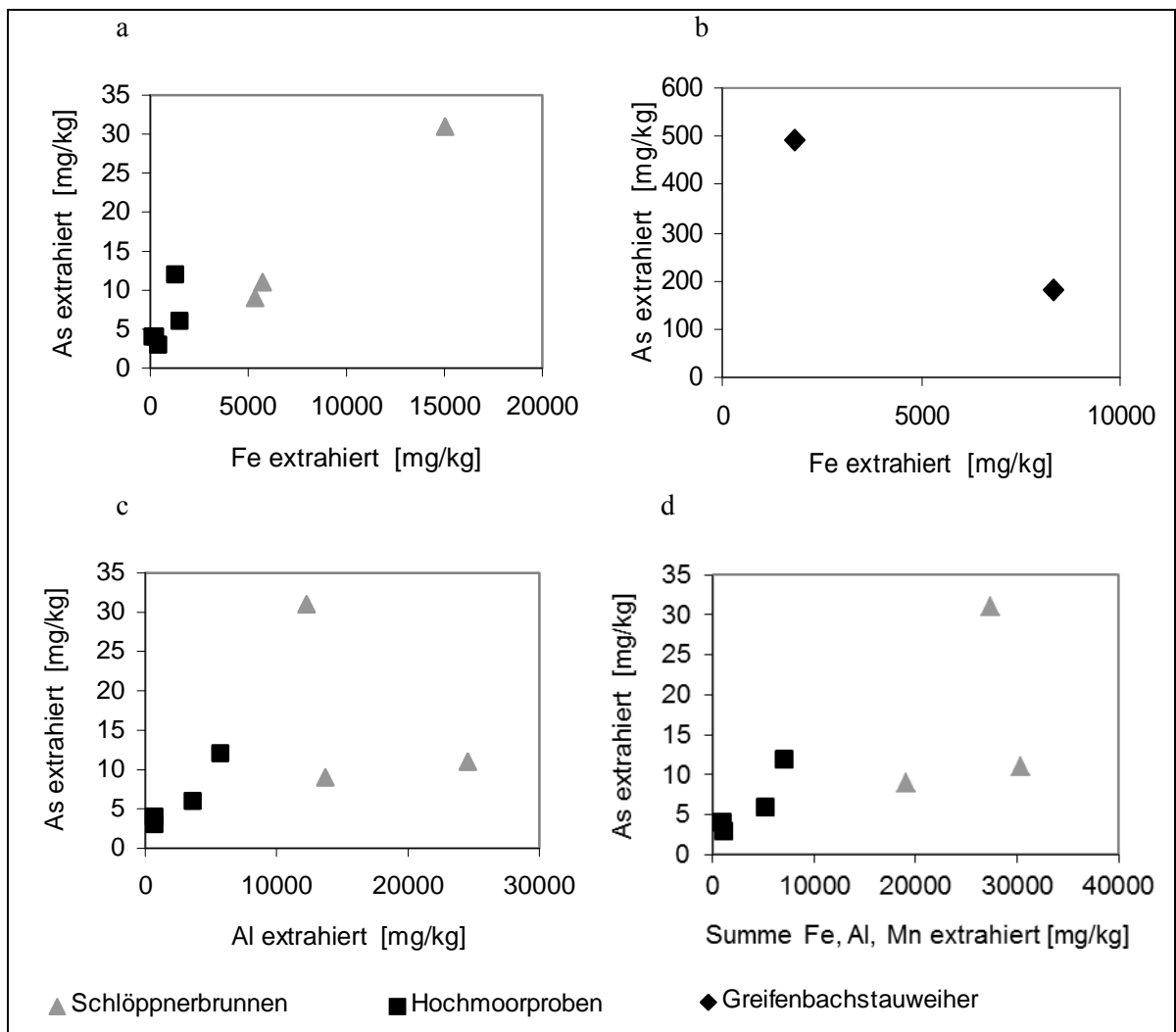


Abbildung 4-5: Zusammenhänge der Gesamtgehalte von Fe, Mn, Al und As (Summe aller Extrakte und Residualfraktion) in den Torfproben aus den Niedermoores Schläppnerbrunnen und Greifenbachstauweiher sowie den Hochmooren Schläppnerbrunnen und Store Mosse, a) und b) Fe vs. As, c) Al vs. As, d) Summe von Fe, Al und Mn vs. As.

Für die Proben aus den Hochmooren ist ebenfalls die Tendenz erkennbar, dass mit zunehmender Fe-Menge auch mehr As extrahiert wurde. Ein deutlicherer Zusammenhang ergibt sich für die Hochmoorproben allerdings zwischen dem extrahierten Al oder dem Gesamtgehalt an extrahiertem Fe, Al und Mn und dem extrahierten As (Abbildung 4-5 c und d). Die beiden Proben aus dem Greifenbachstauweiher hingegen zeigen ein gegensätzliches Verhalten: Die Probe, aus der mehr Fe extrahiert wurde und in der auch die Summe des extrahierten Fe, Al und Mn deutlich höher ist, enthielt weniger As (Tabelle 4-6).

4.3 Diskussion der sequentiellen Extraktion

4.3.1 Bedeutung der Bindung von As in einzelnen Fraktionen

Das mittels H_2O und 0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus den Torfproben gelöste As entspricht der löslichen und der unspezifisch sorbierten As-Fraktion. Der wasserlösliche As-Anteil der Niedermoorproben ist deutlich höher als der der Hochmoorproben. Generell zeichnet sich die Tendenz ab, dass bei höheren As-Konzentrationen in den Proben auch größere As-Konzentrationen in der wässrigen Phase zu finden sind. Ausnahme ist die wässrige Fraktion von Probe GB2, deren As-Konzentration wesentlich höher ist als die der Probe GB3, obwohl Probe GB3 eine höhere Gesamt-As-Konzentration aufweist. Möglicherweise liegt die erhöhte As-Freisetzung aus Probe GB2 in vergleichbar niedrigen Gehalten an Fe und Al (Tabelle 4-1).

Der Anteil an unspezifisch sorbiertem As war in allen Proben mit einem Anteil von 0,4-3,5% des Gesamt-As (Abbildung 4-1) gering. In den ersten beiden Fraktionen wurden in den Proben maximal 7% des As freigesetzt; Ausnahme war wieder die Probe aus dem Greifenbachstauweiher GB2 mit 22%. Die Proben des Greifenbachstauweihers zeigten auch beim Desorptionsversuch unter oxischen Bedingungen (Kapitel 4.6) eine höhere Freisetzung von As. In den letzten beiden Desorptionsschritten lagen die Lösungskonzentrationen der meisten Proben im Bereich von 60-120 $\mu\text{g/l}$, außer bei der oxischen Probe GB3 vom Greifenbachstauweiher mit 360-420 $\mu\text{g/l}$.

Die extrahierten As-Konzentrationen der Torfproben des Schlöppnerbrunnens nehmen eine vergleichbare Größenordnung wie die Porenwässer im Schlöppnerbrunnen II ein. Die Konzentrationen im Porenwasser vom Schlöppnerbrunnen liegen in Abhängigkeit von verschiedenen Jahreszeiten im Bereich von 0,2-300 $\mu\text{g/L}$ (Huang & Matzner 2006; Blodau et al. 2008). Die Konzentrationen aus den ersten beiden Schritten der sequentiellen Extraktion bewegten sich zwischen 12 und 56 $\mu\text{g/l}$, nahm also ein Wert zwischen den ermittelten Konzentrationen der Porenwässer ein. Die Schwankungen der Porenwasserqualität

unterliegen allerdings einer starken Abhängigkeit von den vorhandenen Umweltbedingungen und können neben den beiden leicht mobilisierbaren Fraktionen auch As aus anderen Fraktionen wie der spezifisch sorbierten As-Fraktion und je nach Redoxverhältnissen auch aus der an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen Fraktion enthalten. Eine solche Freisetzung fand beispielsweise in einem Versuch von Turpeinen et al. (2002) statt: dabei wurden zwar nur geringe Anteile an As in der wasserlöslichen Fraktion wieder gefunden, nach anoxischer Inkubation dieser Proben wurden allerdings bedeutsame Mengen an As freigesetzt.

Die Ergebnisse dieser sequentiellen Extraktion zeigen, dass in allen Torfproben, mit Ausnahme der Probe GB2, mehr als 90% des As nicht leicht verfügbar ist. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass der größte Teil des sorbierten As spezifischere, kovalente Bindungen mit verschiedenen Torfphasen eingeht. Die Beispiele zeigen allerdings, dass durch schwankende Umweltbedingungen auch spezifischer gebundenes As freigesetzt wird.

Die spezifisch sorbierte As-Fraktion bindet am Torf mit innersphärischen Komplexen, aus denen sie nur durch Ionen mit ähnlichen Eigenschaften verdrängt werden können, in diesem Fall durch PO_4 . Der hohe Austrag von spezifisch gebundenem As durch Phosphat von bis zu ca. 30% v.a. in den Niedermoorproben ist unter natürlichen Bedingungen eher unwahrscheinlich, da Phosphatkonzentrationen von 0,05 mol/l in Oberflächenwässern nicht zu erwarten sind. Hohe Konzentrationen in Oberflächengewässern in der Nähe von Böden mit hohen Phosphorkonzentrationen weisen Gehalte von 1 mg/l, entsprechend 0,01 mmol/l, auf (Breeuwsma et al. 1997). In der Nähe von Ackerflächen kann es zum anthropogen bedingten Eintrag von größeren Mengen Phosphat in Moore kommen. Moore selber können allerdings auch Phosphat freisetzen (Tetzlaff 2006; Steyniewska et al. 2006), so dass der Austausch geringerer Mengen As durch Phosphat durchaus möglich ist.

Der größte Teil des As wurde mit der an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen Fraktion extrahiert. Mit dieser Fraktion wurden außerdem große Mengen Al sowie organischer C gelöst. Korrigiert man die extrahierten As-Mengen anhand der unter 4.2.5 durchgeführten Abschätzung, wurden in den Niedermoorproben zwischen 36-80% und in den Hochmoorproben zwischen 26-36% des As mit der Mineralphase gelöst. In den Hochmoorproben sinkt damit die Bedeutung dieser Phase zu Gunsten des an die organische Substanz gebundenen As. In den Proben SM1 und HS1 stellt die an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundene Fraktion nicht mehr die größte As-Fraktion dar.

Bereits verschiedenen Studien zeigten, dass As in Böden häufig mit Fe-Oxiden assoziiert ist (Wenzel et al. 2001; Fulda 2007; Blodau et al. 2008). Auch die Ergebnisse dieser Studie

belegen, dass die Mineralphase in Mooren, insbesondere Fe-Verbindungen, von großer Bedeutung für die Bindung von As ist.

Neben Fe (33-85%) wurden auch größere Mengen Mn (37-58%) in dieser Fraktion freigesetzt. Mn-Oxide gelten ebenfalls als effektive Sorbenten von As (Chiu & Hering 2000; Deschamps et al. 2003). Allerdings waren die absoluten Anteile an Mn in den Extrakten wesentlich geringer als die des Fe (Abbildungen 4-2 und 4-4), weshalb man davon ausgehen kann, dass sie in den untersuchten Proben einen geringeren Einfluss auf die Menge des sorbierten As haben.

Dafür wurden zum Teil hohe Anteile des Al aus den Proben gelöst (Abbildung 4-3). Aluminium ist weniger redoxsensitiv als Fe und As-Komplexe mit Al-Oxiden sollten unter den meisten pH-Bedingungen stabiler sind als an Fe-Oxid gebundenes As (Halter & Pfeifer 2001). Das scheint sich bei Untersuchungen von Bodenlösungen zu bestätigen, da in die Porenwässern wesentlich weniger Al und auch Mn freigesetzt wurde als Fe (Huang & Matzner 2006). Mit der hier freigesetzten großen Menge an Al (16-79% des Gesamt-Al der Proben) zeigt sich also das hohe Potential der As-Freisetzung unter extrem reduzierenden und sauren Bedingungen.

Über die vorliegenden Fe- und Al-Verbindungen lässt sich mittels sequentieller Extraktion nur eine vage Abschätzung vornehmen: Nach Wenzel et al. (2001) sollten mittels Hydroxylaminhydrochlorid Al-Oxide und Fe-Oxide nur zu geringen Anteilen gelöst werden, daher kann man annehmen, dass das gelöste Al und Fe in anderen, weniger kristallinen Verbindungen vorlagen.

In intakten Mooren können reduzierende Bedingungen <150 mV oder die Tätigkeit von Mikroorganismen zur Reduktion von Mn- und Fe-Oxiden führen und so sorbiertes As durch Desorption und Auflösung freisetzen (Urquhart & Gore 1973; Smedley & Kinniburgh 2002; Huang & Matzner 2006; Langner et al. 2012). Unter sauren und stark reduzierenden Bedingungen können in Mooren also größere Mengen des an Fe, Mn oder auch Al sorbierten As in die Bodenlösung abgegeben werden.

Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Mineralfraktion für die Sorption von As sind die unter 4.2.7 gefundenen positiven Zusammenhänge der Gehalte von Fe, Al und Mn in den Proben mit den As-Gehalten. Eine Ausnahme scheinen die Proben aus dem Greifenbachstauweiher zu bilden, bei der Probe GB2 zwar eine höhere Fe-Konzentration aufweist als Probe GB3, aber eine geringere As-Konzentration. Dies ist möglicherweise in der Geschichte des As-Eintrages des Moores begründet. Die höchsten As-Einträge im Greifenbachstauweiher fanden im 16. Jahrhundert statt (Leonhardt 1993). In dieser Zeit lagerten sich also die höchsten As-Mengen oberflächlich ab. Auf diesem hoch belasteten

Torfschichten wurden im Laufe der Jahrhunderte jüngere Torfschichten gebildet, welche keinem oder nur einem geringeren As-Eintrag durch Bergbautätigkeiten ausgesetzt waren.

Die Probe mit der höheren As-Konzentration (GB3) wurde 5-20 cm unter der Torfoberfläche entnommen, die Probe mit den geringeren As-Konzentration (GB2) aus den oberen 5 cm.

Torfakkumulationsraten in den gemäßigten Breiten liegen bei ca. 0,1-0,8 mm/a (Aaby & Tauber 1975), in kühleren Klimaten (subarktischer Moore) bei 1,4-7,7 mm/a (Wieder et al. 1994).

Die oberen 5 cm Torf (GB2) könnten sich also innerhalb der letzten 500 Jahre entwickelt haben, in denen der As-Eintrag in das Moor reduziert war, so dass sich in der oberen Torfschicht eine geringere As-Konzentration ausbildete. Der unterschiedliche As-Eintrag während der As-Entstehung würde begründen, warum in den Torfschichten mit höheren Fe-Konzentrationen niedrigere As-Konzentrationen aufgefunden wurden.

Die Bindung von As in Torfböden an das organische Material bzw. Huminsäuren im Speziellen ist vielfach untersucht und diskutiert wurden (z.B. Thanabalasingam & Pickering 1986; Huang & Matzner 2007c; Redman et al. 2002; Langner et al. 2011).

Unter Einbeziehung der C-Anteile, die bei Reduktion von Fe- und Mn-Verbindungen der Torfproben mitgelöst wurden (Schätzung unter Anhang A5-1), kann man den Anteil des an die organische Substanz gebundenen As auf etwa 6-46% schätzen. Dabei wäre vor allem in den Hochmooren As an der organischen Substanz festgelegt (17-46%), in den Niedermooren ist der Anteil deutlich geringer (6-11%) (Anhang A5-1). Das unterschiedliche Verhalten der Hoch- und Niedermoortorfe bestätigt vorangegangene Studien, die eine dominierende Rolle der organischen Bodensubstanz bei der As-Sorption nicht nachweisen konnten, wenn effektive Sorbenten wie Fe-Oxide im Boden vorhanden waren (Livesey & Huang 1981; Wenzel et al. 2001). Die Ergebnisse dieser Studie verdeutlichen aber auf jeden Fall, dass zumindest ein Teil des As eine Bindung mit der organischen Substanz eingeht.

Über die Bindung von As an die organische Substanz gibt es bisher verschiedene Erkenntnisse. Eine Pyrophosphatextraktion an Torf des Erdinger Moos ließ vermuten, dass höchstens 20-30% des As organisch gebunden sind (Fulda 2007), sequentielle Extraktionen am Hochmoortorf aus Gola di Lago in der Schweiz ergaben, dass bis zu 73% bzw. 57% des As organisch gebunden vorliegt (González et al. 2006). Langer et al. (2011) publizierten, dass der größte Teil des As in Gola di Lago organisch gebunden ist. Das lässt darauf schließen, dass neben dem Vorhandensein von Mineralphasen die Art der organischen Substanz eine große Rolle für die Bindung von As an die organische Substanz spielt. Außerdem scheinen Faktoren wie ein reduzierendes und ein S-reiches Milieu die Bindung von As an die organische Substanz zu stärken (Langner et al. 2011).

Die restorganisch und sulfidisch gebundene Fraktion spielt vor allem in den Hochmoorproben eine bedeutende Rolle, wo sie 7-15% einnahm. Allerdings schien nicht der gesamte organische C vollständig aufgelöst worden zu sein, da sich in der Residualfraktion noch ein signifikanter Anteil an organischem C befand (21-54%). Sulfidisch gebundenes As ist vor allem in tieferen, anoxischen Schichten zu erwarten, ebenso wie die Bindung von As an die organische Substanz über S-Bindungen (Langner et al. 2009; Langner et al. 2011).

As aus den Fraktionen 5 und 6 kann vor allem durch Austrocknung der Moore freigesetzt werden, denn dabei dringt O₂ in den Boden ein, wodurch Sulfide instabil werden können (Berner 1984, Morse 1993) und organisches Material zunehmend mineralisiert wird.

In der Residualfraktion befanden sich 1-41% des As, wobei der Anteil an As in den Residualfraktionen der Hochmoore höher lag. Für Fe und Al gab es keinen deutlichen Unterschied zwischen den Moortypen: Sowohl die Hochmoorprobe HS3 als auch die Niedermoorprobe SB3 enthielten vergleichsweise hohe Konzentrationen dieser beiden Elemente. Außerdem enthielt die Residualfraktion neben As, Al und Fe auch noch große Mengen an organischem C. Aus den Niedermoorproben wurden 64-79% des vorhandenen C extrahiert, aus den Hochmoorproben 46-69%. Das erschwert eine Aussage darüber, wie das residuale As gebunden ist. Es ist möglich, dass schwer lösliche Verbindungen mit der organischen Substanz oder Organometallverbindungen vorliegen, möglicherweise ist As auch in der Mineralphase schwer löslicher Minerale eingelagert. So können Granite, welche das Untergrundgestein im Schlöppnerbrunnen darstellen, beispielsweise zwischen 1 und 15 mg/kg As (Onishi & Sandell 1955; Boyle & Jonasson 1973) enthalten. Für den variskische Fichtelgebirgs-Kerngranit im Gebiet Schlöppnerbrunnen II werden außerdem Fe₂O₃-Konzentrationen von 5,7 g/kg und FeO-Konzentrationen von 16,3 g/kg, sowie Al₂O₃-Konzentrationen von 116 g/kg angegeben (Stettner 1964).

Hohe As-Anteile in der residualen Fraktion wurden auch in anderen Studien gefunden. So fanden Turpeinen et al. (1999) bei einer Extraktion in fünf Schritten 53-61% des As in der Residualfraktion wieder. Vergleiche der extrahierten Mengen nach Literaturangaben anderer Autoren sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da für sequentielle Extraktionen von Torf verschiedene Methoden zur Anwendung kamen. Das Ergebnis von Turpeinen et al. (1999) macht allerdings deutlich, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass Torfmaterialien nicht vollständig in die verschiedenen Fraktionen aufgelöst werden können, so dass sich in der residualen Fraktion noch As befindet.

4.3.2 Zusammenhänge von organischer Substanz und Metallverbindungen in den untersuchten Torfen

Die Auswertung der Bindung von As an die organische Substanz der Torfproben wird dadurch erschwert, dass sowohl in Fraktion 4 (0,2 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) als auch in Fraktion 5 (0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) größere Mengen C sowie auch Fe und Al gelöst wurden.

Ein großer Anteil des insgesamt extrahierten organischen C wurde bereits in der Fraktion 4 gelöst. Allerdings unterscheiden sich die beiden Fraktionen in ihren Anteilen von C:As sowie auch C:Fe und C:Al.

Die unter Kapitel 4.2.5 durchgeführte Schätzung zeigt, dass das in Fraktion 4 gelöste As der Niedermoorproben größtenteils aus der Auflösung von Verbindungen mit Fe, Al und Mn stammen sollte. In den Hochmoorproben könnte allerdings auch ein größerer Anteil des As in Fraktion 4 aus der organischen Substanz stammen. Konkretere Aussagen sind mit der durchgeführten Schätzung nicht möglich und müssten mit anderen Methoden, z.B. spektroskopischen Analysen, gestützt werden. Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass es bei der Extraktion des an reduzierbare Fe- oder Mn-Verbindungen gebundenen As zu einer Überlappung mit der organisch gebundenen As-Fraktion gekommen ist. Sehr wahrscheinlich ist dies darin begründet, dass sich während der Extraktion Organometall-Verbindungen gelöst haben.

Diese Verbindung können einerseits darin bestehen, dass organische Substanz verschiedene Fe- oder Al- haltige Mineralpartikel ummantelt (Huang et al. 1977; Vermeer et al. 1998; Redman et al. 2002) oder andererseits, dass Metallkationen wie z.B. Fe oder Al die organische Substanz komplexieren und so zu deren Stabilisierung beitragen (Boudot et al. 1989; Schulten & Leinweber 2000; Stevenson 1994).

Das bedeutet, dass die Reduktion und Lösung verschiedener Metallverbindungen, u.a. auch auf Grund der niedrigen pH-Wert des Extraktes, zur Freisetzung organischer Substanz führen kann.

Priezel et al. (2007) beschreiben, dass im H2-Horizont eines Histosols 45% des Fe an die organische Substanz gebunden vorlag. Außerdem wies der H2-Horizont eines nahe gelegenen Moores (Schlöppnerbrunnen I) als Haupt-Fe-Bestandteile 45% Fe(III)oxalat auf, ferner 22% Biotit, 32% Ferrihydrit und Goethit sowie 1% Fe-Monosulfid (Priezel et al. 2007b). Geht man davon aus, dass im Moor Schlöppnerbrunnen II eine ähnliche Verteilung der Fe-Verbindungen vorliegt, wäre die Freisetzung von As, welches an organische Substanz gebunden ist, zumindest teilweise an die reduktive Lösung von Metallverbindungen gekoppelt.

4.3.3 Diskussion der angewandten Extraktionsmethode

Im Vergleich zu den As-Konzentrationen der Gesamtaufschlüsse beträgt die Wiederfindungsrate des As bei der sequentiellen Extraktion 43-161%. Ursächlich für diese größeren Abweichungen sind starke Schwankungen der As-Verteilung in den Torfproben auf kleinem Raum. Die Torfproben ließen sich im feldfeuchten Zustand nicht genügend homogenisieren, um diese Schwankungen zu vermeiden. Das zeigt sich darin, dass in den Proben mit geringen Wiederfindungsraten an As auch geringere Mengen an Fe und Al gefunden wurden, in den Proben mit höheren Wiederfindungsraten von As war es umgekehrt (Tabelle 4-6). In den Proben mit As- Wiederfindungsraten von 86-122% lagen auch die Wiederfindungsraten für Fe bei 72-101% und die von Al bei 91-112%.

Starke Schwankungen in den Wiederfindungsraten zeigten sich auch bei González et al. (2006), sie fanden je nach Vorbehandlung der Proben 19-100% des As wieder.

Die sequentielle Extraktion ist eine vieldiskutierte und oft angewandte Methode (z.B. Tessier et al. 1979; Wenzel et al. 2001; Krysiak & Karczewska 2007; Bacon & Davidson 2008). Ihre Vorteile liegen darin, dass sie relativ einfach durchzuführen ist sowie eine operative Fraktionierung vorgenommen wird und so ein potentiell Risiko von Umweltkontaminanten aufgezeigt werden kann (Bacon & Davidson 2008; Wenzel et al. 2001). Außerdem können Aussagen über größere Probenmengen getroffen werden. Aus diesem Grund ist die sequentielle Extraktion eine weit verbreitete und wichtige Methode bei der Bestimmung der Fraktionierung von Elementen in Böden oder anderen festen Umweltproben (Krysiak & Karczewska 2007).

Allerdings sind keine konkreten Aussagen über die Bindung an bestimmte Mineralphasen möglich ohne zusätzliche spektroskopische Untersuchungen.

Die Nachteile der Methode liegen im Fehlen der Selektivität der Reagenzien und in der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Auswahl der Extraktionsprozedur (Filgueiras et al. 2002; Nolan et al. 2003). Außerdem können ungenügende Auflösung der Zielphasen, Readsorption und Umverlagerungen der extrahierten Elemente die Ergebnisse beeinflussen (Krysiak & Karczewska 2007).

So zeigt sich auch in diesem Versuch, dass die sequentielle Extraktion eine Aussage über das Potential der As-Mobilisierung liefern kann. In der Natur wird die Freisetzung des As aber durch das Zusammenspiel verschiedener Umweltbedingungen gesteuert. Auch war es nicht möglich, eine konkrete Aussage über die Bedeutung einzelner Elemente bzw. deren Verbindungen mit As zu erlangen, da in den verschiedenen Fraktionen stets eine Vielzahl von Elementen gelöst wurde. Besonders auffällig war das Lösen der organischen Substanz zusammen mit der mineralischen Phase. Da diese beiden Phasen mit großer

Wahrscheinlichkeit miteinander durch Organometall-Komplexe gekoppelt sind, würde auch der Umtausch der Extraktionsreihenfolge zu keiner besseren Auftrennung führen. Dieses Problem ist bei organischen Böden bekannt (Huang & Kretzschmar 2010).

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Durchführung der Extraktion unter oxidischen Bedingungen, da Sulfide unter oxidischen Bedingungen gelöst werden können und das darin enthaltene As fälschlicherweise in anderen Fraktionen wieder gefunden werden könnte.

Möglicherweise wäre es sinnvoll, die sequentielle Extraktion von Torfproben stärker an möglichen Veränderungen der Umweltbedingungen und den daraus folgenden Veränderungen der Torfe, beispielsweise Mineralisation durch erhöhten Sauerstoffzutritt oder schrittweise Veränderungen der pH-Werte, auszurichten, als an einzelnen Bindungsphasen. Damit könnten Reaktionen auf Umweltveränderungen besser abgeschätzt werden als mit der reinen Untersuchung von As-Bindungspartnern, wie sie beispielsweise durch die spektroskopischen Methoden ermöglicht wird. In Kombination mit anschließenden spektroskopischen Untersuchungen könnten mit Sicherheit auch die für die entsprechenden Reaktionen verantwortlichen As-Bindungsformen genau ermittelt werden.

4.3.4 Fazit der sequentiellen Extraktion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen Unterschiede bei der Bindung von As in Hoch- und Niedermoorproben. In den Niedermoorproben, in denen höhere As-Mengen gebunden waren, war das Potential der Freisetzung von löslichem und austauschbarem As höher als in den Hochmoorproben. In allen Torfproben waren mindestens 26% des As an reduzierbare Fe- und Mn-Verbindungen gebunden. Aufgrund der in dieser Fraktion freigesetzten hohen Mengen organischen C kann man davon ausgehen, dass es sich bei den gelösten Verbindungen zu einem beträchtlichen Teil um Organometallkomplexe handelt. Das macht eine Aussage über die konkrete Bindungsform von As schwierig. Allerdings wiesen die ermittelten Korrelationen zwischen As und Fe, Al sowie Mn in den minerotrophen Mooren deutlich auf eine bedeutende Rolle der vorhandenen Fe-, Mn- und Al-Verbindungen für die Sorption von As im Torf hin. In Torfen wurden z.B. als Ferrihydrit, Goethit, Biotit, Monosulfid, Vivianit, Pyrit, Siderit, Markasit, Jarosite, Mangandioxid, Hornblende, Feldspäte sowie Tonminerale z.B. Illite, Chlorite, Vermiculit und Kaolinit gefunden (Göttlich 1980; Richardson et al. 2000; Wüst et al. 2002; Prietzel et al. 2007b; López-Buendía et al. 2007).

Die organische Substanz als Bindungspartner für As scheint in den Hochmoorproben bedeutsamer zu sein als in den Niedermoorproben. So wurde in den Hochmoorproben ein größerer Anteil organischer C in der an reduzierbare Fe- und Mn-Oxide gebundenen As-Fraktion gefunden als in den Niedermoorproben. Außerdem wurde mehr As in der organisch

gebundenen As-Fraktion sowie der restorganisch und Sulfid-gebundenen As-Fraktion wiedergefunden.

Wie bereits bei vorangegangenen Versuchen anderer Autoren, war es nicht möglich, mit den verschiedenen Fraktionsschritten die Gesamtheit des gebundenen As zu lösen. Das zeigt zum einen eine sehr stabile Bindung des As der residualen Fraktion an das Torfmaterial, zum anderen aber auch die Begrenztheit der Methode der sequentielle Extraktion.

4.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

4.4.1 FTIR-Spektren der Referenzproben

Sowohl die Hochmoorprobe als auch die Huminsäureprobe zeigten nach der Zugabe von As oder Fe (Abschnitt 3.5.1) in den FTIR-Spektren eindeutig zuordenbare Banden. Nach der Zugabe von Fe(II)SO_4 -Heptahydrat plus As unter anoxischen Bedingungen erschien sowohl im Torf als auch in der Huminsäure eine markante, wenn auch sehr kleine Bande bei 833 cm^{-1} (Abbildung 4-6). Wenn nur As zur Hochmoorprobe gegeben wurde verschob sich dieser Peak auf 825 cm^{-1} , wurde aber wesentlich markanter (Abbildung 4-6).

Eine weitere markante IR-Absorption trat bei beiden Referenzmaterialien im Bereich der Wellenzahlen $1350\text{--}1351\text{ cm}^{-1}$ auf, nachdem As bzw. Fe(II)SO_4 -Heptahydrat und As hinzugegeben worden waren. Bei bloßer Zugabe von As zu den Torfproben tauchte eine weitere Bande bei 1376 cm^{-1} auf (Abbildung 4-6). Bei der Zugabe von $0,2\text{ M Fe(III)Cl}_3$ und As deutet sich in den Torfproben eine Bande bei 800 cm^{-1} an, welche sich nach der Zugabe von $0,4\text{ M Fe(III)Cl}_3 + \text{As}$ deutlich herausbildet (nicht dargestellt, Anhang A4 unter „Referenzproben“).

In der Huminsäureprobe zeigt sich eine Absorption bei 470 cm^{-1} , welche nach der Zugabe von Fe(II)SO_4 -Heptahydrat unter anoxischen Bedingungen zurückbildet. Dafür erscheint nach der Zugabe von Fe(II)SO_4 -Heptahydrat sowohl unter oxischen (nicht gezeigt) als auch unter anoxischen Bedingungen eine markante Bande bei 600 cm^{-1} , welche sich nach der Zugabe von Fe(II)SO_4 -Heptahydrat unter anoxischen Bedingungen auch in den Torfproben findet (Abbildung 4-6).

Tabelle 4-7: Wichtige Eigenschaften der beiden Referenzproben.

Probe	Hochmoortorf (SM1)	Fluka Huminsäure
C [%]	50	50
As [mg/kg]	7,1	38
Fe [mg/kg]	555	12722
S [mg/kg]	5945	5153

Die Huminsäureproben zeigte außerdem eine Bande bei 912 cm^{-1} , welche sich bei Zugabe von Fe(II)SO_4 -Heptahydrat unter anoxischen Bedingungen zurückbildete (Abbildung 4-6).

Die Huminsäuren, die unter oxischen Bedingungen mit Fe und As versetzt wurden, zogen nach der Trocknung sehr stark Wasser und konnten daher nicht mit der FTIR untersucht werden.

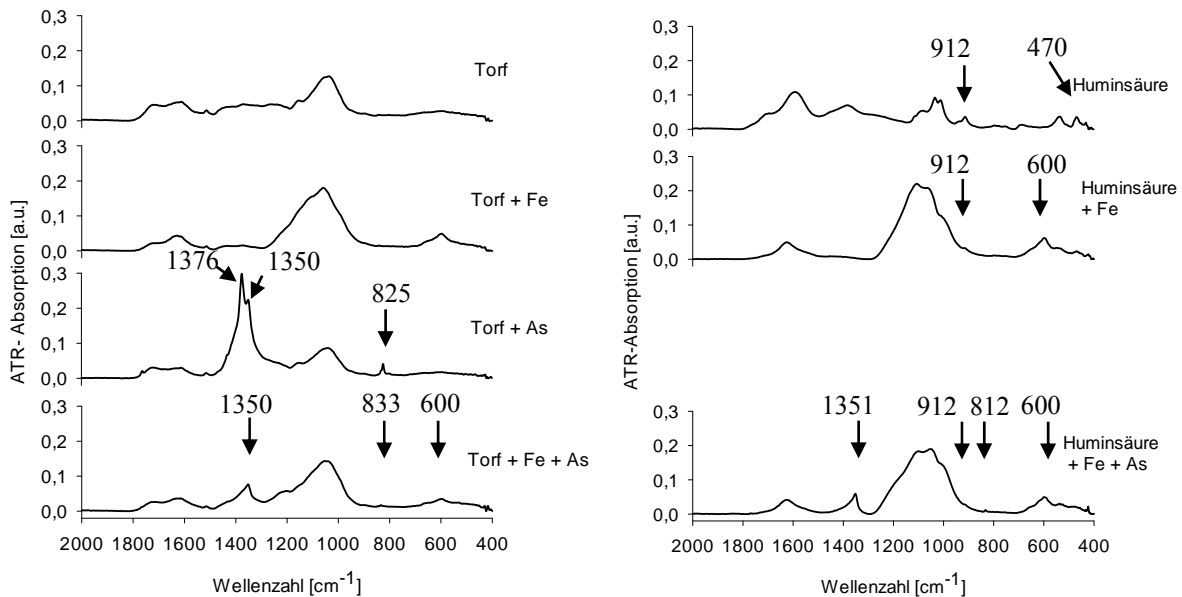


Abbildung 4-6: FTIR-Spektren von Hochmoortorf (links) sowie Huminsäure (rechts), welche unter anoxischen Bedingungen mit Fe(II)SO_4 , $\text{Fe(II)SO}_4 + \text{As(III)}$ sowie As(III) versetzt wurden.

4.4.2 FTIR-Spektren der Torfproben und des Sphagnum-Mooses

In allen 15 untersuchten Torfproben, der zwei minerotrophen Moore (SB und GB) sowie des Hochmoores Schlöppnerbrunnen (HS), fanden sich unterschiedlich starke Absorptionen um 470 cm^{-1} (Abbildung 4-7 links), mit geringer Absorption fand sie sich auch im Sphagnum-Moos des Schlöppnerbrunnens (nicht gezeigt, Anhang A4 unter „Torfproben“).

In den untersuchten Niedermoorproben, mit Ausnahme der Probe GB5, fand sich außerdem die Bande bei 800 cm^{-1} wieder (Abbildung 4-7 links). In den Hochmoorproben des Schlöppnerbrunnen wurde diese Adsorption nicht gemessen.

Eine geringe Absorption bei 900 cm^{-1} fand sich in den untersuchten Hochmoorproben ohne irgendeine Behandlung (HS1, HS4, SM1) sowie in den Niedermoorproben SB1, SB7, GB5 und dem Sphagnum-Moos. In allen anderen Niedermoorproben lag eine Absorption bei 912 cm^{-1} .

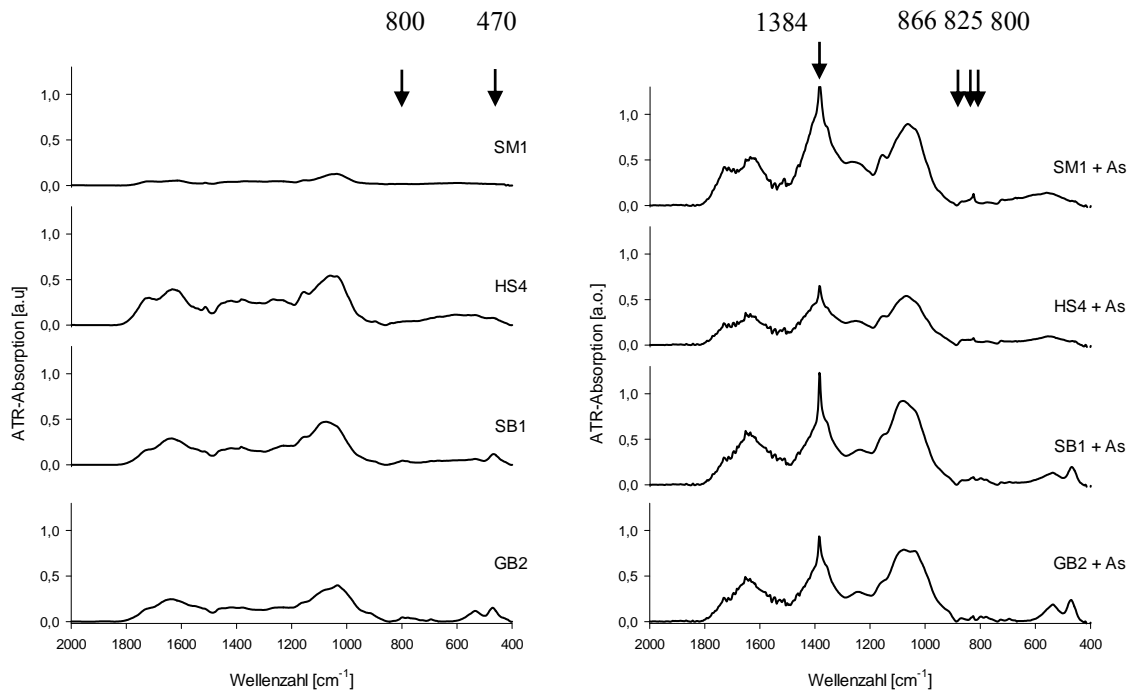


Abbildung 4-7: FTIR-Spektren von Proben aus den vier verschiedenen Mooren vor (links) und nach der Sorption mit As(V) unter oxischen Bedingungen ohne anschließende Desorption (rechts).

Nach der Sorption mit As(V) erschien in allen Torfproben eine markante Bande im Bereich von $825\text{--}826\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 4-7 rechts), bei der es sich wahrscheinlich um eine Verschiebung der Bande bei 833 cm^{-1} handelt, die in den Referenzproben gefunden wurde.

Des Weiteren erschien Sorption mit As(V) eine Schulter bei 866 cm^{-1} (Abbildung 4-7), welche aber bei gleichzeitiger Zugabe von Fe(III) und As nur in Probe SM1 aus dem Hochmoor Store Mosse wieder zu finden war (nicht gezeigt). Die wohl markanteste IR-Absorption nach der Sorption mit As(V) lag bei 1384 cm^{-1} und wurde in allen vier Proben gefunden (Abbildung 4-7 rechts). Die in den beiden Referenzproben ermittelte Bande bei 1351 cm^{-1} deutete sich als Schulter bei $1355\text{--}1359\text{ cm}^{-1}$ auf der Bande 1384 cm^{-1} an.

4.5 Diskussion der FTIR-Spektren

In den Absorptionsspektren der Torfproben erscheinen einheitlich einige Banden, welche typisch für Torfe sind (Twardowska & Kyzioł 1996). Bei den Banden um $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, bei 1400 und 1040 cm^{-1} (Abbildung 4-7) handelt es sich wahrscheinlich um funktionelle Carboxylgruppen der Humin- und Fulvosäuren. Die Absorptionen mit den Maxima bei 3380 (nicht dargestellt) und 1620 cm^{-1} entsprechen Wasser. Die Banden bei 2850 und 2920 cm^{-1} (nicht dargestellt) entstehen durch harmonische Schwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Des Weiteren stehen schmale Banden bei 1512 und 1266 cm^{-1} mit stickstoffhaltigen

organischen Verbindungen wie z.B. Amiden in Zusammenhang (Twardowska & Kyzioł 1996).

Die Spektren der Torfproben zeigten eine große Ähnlichkeit mit der des Torfmooses. So zeigten sich in den untersuchten Torfproben Banden bei 470 cm^{-1} und 600 cm^{-1} , die auch mit geringerer Absorption im Spektrum des Sphagnum-Mooses aus dem Schlöppnerbrunnen vorhanden waren, sowie die Bande bei 900 cm^{-1} . Das Vorhandensein dieser Banden sowohl im Moos als auch im Torf impliziert, dass diese Bindungsmechanismen bereits im Torfmoos vorhanden waren und wahrscheinlich nicht während oder nach der Torfentstehung entstanden und somit nichts mit an Torf sorbierten As oder Fe zu tun haben.

Da es sich bei den untersuchten Proben um eine komplexe Matrix handelt, kann keine genaue Aussage zur Bindungsart gemacht werden, welche die Bande bei 470 cm^{-1} erzeugt. In der Literatur wurden Bande in diesem Bereich z.B. als As-S-Schwingung interpretiert (Schokrates 1980), oder aber auch als eine Bindung von Fe an Sauerstoff oder Sulfat (Tabelle 4-8). Die entsprechende IR-Absorption bei der Huminsäure ist wahrscheinlich durch Fe oder S verursacht, welche sich bereits in hohen Konzentrationen in der Probe befanden (Tabelle 4-7). Bande bei 600 cm^{-1} wurden in der Literatur verschiedenen Fe-Oxiden oder einer Sulfatgruppe zugeordnet (Barham 1997). Die Absorption bei 900 cm^{-1} , welche in den drei Hochmoorproben und wenigen Niedermoorproben sowie auch im Sphagnum-Moos zu finden war, deutet darauf hin, dass sich schon vor der Torfbildung eine AsO-C-Bindung (Shagidullin & Pavlova 1963) im Torfmoos befunden haben kann. Absorptionsbanden der Torfproben, die nicht im Sphagnum-Moos gefunden wurden, liegen bei 800 cm^{-1} , $\sim 833\text{ cm}^{-1}$, 866 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ und 2427 cm^{-1} .

Dabei heben sich die Niedermoorproben, außer Probe GB 5, durch eine IR-Absorption bei 800 cm^{-1} von den Hochmoorproben ab. Diese Bande wird wahrscheinlich durch eine As-O-Schwingung verursacht (Tabelle 4-8). Da diese Bande nur im Zusammenhang mit der Fe(III)Cl_3 -Zugabe bei den Referenzproben auftritt, kann man auf eine Bindung von As über Fe(III) an die Festsubstanz schließen. Auch im Vergleich mit der Literatur lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei dieser Adsorption um eine Bindung von As an eine Fe-Verbindung handelt, welche in den Hochmoorproben nicht nachweisbar ist (Tabelle 4-8). Da sich in den Niedermoorproben wesentlich höheren Konzentrationen an Fe befinden (Tabelle 4-1), ist es durchaus nachvollziehbar, dass in diesen Proben eher eine Bindung von As an Fe-Verbindungen zu finden ist.

Die weiteren ermittelten Banden in den Spektren der Torfproben lassen sowohl auf das Vorhandensein von direkten Bindungen von As an die organische Substanz als auch auf Fe-Brückenbindungen schließen:

Eine Bindung von As an die organische Substanz über Fe-Brückenbindungen wird wahrscheinlich durch die Bande bei $825\text{--}826\text{ cm}^{-1}$ (Sharma et al. 2010) präsentiert, welche nach der Zugabe größerer Mengen As (5 mg As/g Torf) zu den Torfproben zu finden war. Diese Bande befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Bandenposition für As, welches über eine As-O-Fe-Bindung adsorbiert wird (Lumsdon et al. 1984; Chabot et al. 2009; Sharma et al. 2010) (Abbildung 4-6), und liefert einen Hinweis auf eine Fe-Brückenbindung. Die Verschiebung der Bande ist möglicherweise in unterschiedlichen As/Fe- Verhältnissen begründet (Jia et al. 2007).

Bei der Schulter nahe 866 cm^{-1} in den Torfproben nach der Sorption mit As bzw. in Probe SM nach der Sorption mit Fe und As kann es sich ebenfalls um eine As-O-Bindung handeln (siehe Tab. 4-8), wahrscheinlich ist eine $\nu(\text{As-O})\text{-C}$ -Bindung.

Für die Absorptionen bei $1350\text{--}1351\text{ cm}^{-1}$, die in den Referenzproben gefunden wurden, nachdem As und $\text{Fe(II)SO}_4\text{-Heptahydrat}$ hinzugegeben worden waren, konnten bisher keine entsprechenden Absorptionen in der Literatur gefunden werden. Das gilt auch für die Bande bei 2427 cm^{-1} . Sie könnte durch eine S-H-Gruppe ausgelöst sein (Socrates 1980) und impliziert möglicherweise eine Bindung von As an organische Substanz.

Die markante IR-Absorption um die Wellenzahl 1360 cm^{-1} weist auf eine Bindung von As über Carboxyl-Gruppen (COO^-) hin (Francioso et al. 1998; Hesse et al. 2012). Da diese Absorptionen aber nur nach einer Zugabe von hohen As-Konzentrationen zu den Proben auftauchen, zeigt sich, dass diese Bindung von As an die organische Substanz nur bei höheren Beladungen mit As nachweisbar ist.

Die Banden bei $1375\text{--}1384\text{ cm}^{-1}$, die in den Torfproben gefunden wurden, werden in der Literatur zumeist als Streckschwingungen von Carboxyl-Gruppen (COO^-) interpretiert (Tabelle 4-8) und implizieren ebenfalls eine direkte Bindung von As an das organische Material.

Die Banden bei 825 cm^{-1} , 866 cm^{-1} und 1384 cm^{-1} zeigen, dass neben der Bindung von As über Fe-Brücken auch die direkte Bindung von As an die organische Substanz ein Mechanismus der As-Bindung in organischen Böden ist. Die entsprechenden Banden konnten mittels FTIR-Spektren aber erst nach hohen As-Zugaben nachgewiesen werden.

Daher ist es gut möglich, dass andere Bindungsmechanismen an die organische Substanz eine bedeutsame Rolle spielen, hier aber nicht nachweisbar waren, weil der Vergleich der untersuchten Proben mit einer Torfprobe ohne As nicht möglich ist. Möglicherweise spielen Bindungen über organische Schwefelgruppen eine Rolle, wie sie von Langner et al. (2011) postuliert wurde. Diese Bindung von As(III) sollte vor allem in S-reichen anoxischen, organischen Böden von Bedeutung sein (Langner et al. 2011). Für diese Bindungsform

konnten aber für FTIR-Spektren keine Referenzen gefunden werden, so dass sie an den vorhandenen Spektren derzeit nicht nachvollziehbar ist.

Ein weiterer Bindungsmechanismus von As in Niedermoorproben wird durch die Bande bei 800 cm^{-1} repräsentiert. Diese Bande deutet auf die Bindung des As an Fe-Mineraie hin. Da diese Bande nur in den Niedermoorproben auftrat, kann man davon ausgehen, dass dort die Bindung über Fe-Mineraie zusätzlich eine wichtige Rolle spielt.

Die mittels FTIR ermittelten Ergebnisse sind konform mit denen der sequentiellen Extraktion: Auch hier zeigte sich, besonders für die Niedermoorproben, einen Zusammenhang vom Gehalt an Fe, Al und Mn mit den As-Konzentrationen in den Proben. Des Weiteren zeigte auch die sequentielle Extraktion, dass das As in allen Torfproben auch an die organische Substanz gebunden wird.

Tabelle 4-8: Absorptionsbanden nach As- oder Fe- Zugabe, und entsprechende Bindungsmechanismen oder Schwingungen aus Referenzliteratur, vs – symmetrische Streckschwingung.

diese Studie		Literatur		
Wellenbereich [cm^{-1}]	Art der Probe	Wellenbereich [cm^{-1}]	Bindungsmechanismus bzw. Schwingung	Referenz
469-473	Torfproben		Fe-O	Rao et al. 2009
469-471	Niedermoorproben nach Sorption mit As	~480	As-S	Socrates 1980
470	Huminsäure aox	470	Fe-SO ₄	Barham 1997
470	Huminsäure ox + Fe			
599	Referenztorf aox + Fe(II)SO ₄ - Heptahydrat	600	Hämatit Fe ₂ O ₃ , Schwertmannit	Barham 1997
600	Huminsäure aox + Fe(II)SO ₄ - Heptahydrat	607	SO ₄	Barham 1997
		602	Goethit	Barham 1997
797-799	Niedermoorproben	<800	As-OFe	Adamescu et al. 2010
795-798	Niedermoorproben nach Sorption mit As und As+Fe	794	Goethit	Barham 1997
800	Referenztorf aox + FeCl + As	800	OH-Gruppe von Ferrihydrit	Russell 1979
800	Huminsäure ox + Fe (nur leicht)	795	As-O	Goldberg & Johnston 2001
797	Huminsäure aox	~800	As-O _{complexed}	Myneni et al. 1998
		795	v(As-O)	Parikh et al. 2008
825-826	Torfe nach Sorption mit As und As+Fe	838 ± 2	As-O-Fe	Chabot et al. 2009
825	Referenztorf aox + As	822	As-O	Jia et al. 2007
833	Huminsäure aox + As	833	As-Fe-OM	Sharma et al. 2010
		834	v _s As-O(Fe)	Lumsdon et al. 1984

diese Studie		Literatur		
Wellenbereich [cm ⁻¹]	Art der Probe	Wellenbereich [cm ⁻¹]	Bindungsmechanismus us bzw. Schwingung	Referenz
866	Torfe nach Sorption mit As	854- 861	As-O	Jia et al. 2007
866	SM nach Sorption mit As+Fe	858	As-O	Goldberg & Johnston 2001
		858	$\nu_{\text{as}}(\text{As-O})$	Parikh et al. 2008
		~870	$\nu_{\text{as}}(\text{As-O})$	Myneni et al. 1998
900	Torfproben	~900	AsO-C	Shagidullin & Pavlova 1963
912	Huminsäure + Fe			
1351	Referenztorf aox + As	1340	Fe to the OM via COO	Sharma et al. 2010
1351	Referenztorf aox + Fe(II)SO ₄ 7 H ₂ O + As	1350-1480	methyl and methylene groups	Shagidullin & Pavlova 1963
1353	Huminsäure aox + Fe(III)SO ₄ 7 H ₂ O +As(III)			
1376	Huminsäure aox	1390	COO ⁻	Rao et al. 2009
1380	Huminsäure ox + Fe	~1394	aromatische $\nu(\text{C-H})$	Redman et al. 2002
1384	Torfe nach Sorption mit As und As+Fe	1300 - 1420	$\nu_{\text{s}} \text{COO-}$	Pike et al. 1993
		1370-1392	$\nu_{\text{s}} \text{COO-}$	Cabaniss 1991
		1390	$\nu_{\text{s}} \text{COO-in HA}$	Fu & Quan 2006
		1390	$\nu_{\text{s}} \text{COO-}$	Sharma et al. 2010
		1390	carboxylate groups linked to aromatic rings	Francioso et al. 1998
		1381-1387	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	Shagidullin & Pavlova 1963
2427	Torfe nach Sorption As und As+Fe	~2400	S-H	Socrates 1980
2399	Referenztorf aox + As			

4.6 Sorption und Desorption von As(III) und As(V)

4.6.1 Sorption und Desorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen

Unter anoxischen Bedingungen sorbierten alle vier untersuchten Torfböden As(III) (Tabelle 4-10).

Es wurden Freundlich-Isothermen zur Beschreibung der Sorption verwendet (Abbildung 4-8), da bei den durchgeführten Experimenten keine Sorptionsmaxima, also keine vollständige Beladungen der Oberflächen, erreicht wurden. Die Sorptionsisothermen der Hochmoortorfe zeigten einen flacheren Verlauf als die der Niedermoor- torfe (Tabelle 4-10).

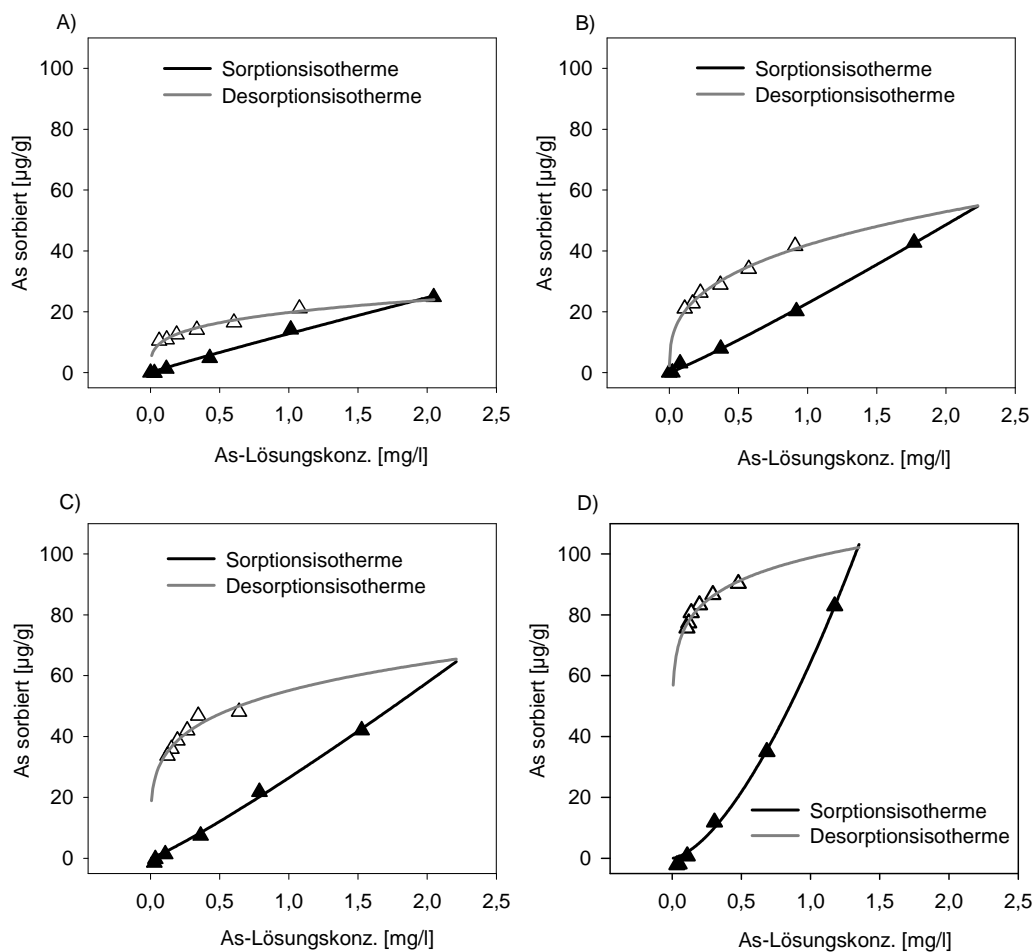


Abbildung 4-8: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(III) an verschiedene Torfböden unter anoxischen Bedingungen, ohne die Zugabe von Formaldehyd A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe SB1 und D) Probe GB3.

Die Parameter K_f und n der Freundlich-Isothermen (Tabelle 4-9) können zum Vergleich der Proben untereinander sowie zum Vergleich verschiedener Studien verwendet werden. Der Freundlich-Koeffizient K_f , welcher der Steilheit der Kurve beschreibt, charakterisiert die

Affinität des Stoffes zur Oberfläche des Sorbenten, also die Sorptionskapazität. Der Koeffizient n beschreibt die Krümmung der Kurve und damit die Änderung von K_f in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Lösung (Yang 1998).

Tabelle 4-9: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(III) an verschiedenen Torfmaterialien.

Probe		$K_f [\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n]$	n	R^2
Hochmoor Store Mosse	(SM1)	12,8	0,95	0,99
Hochmoor Schlöppnerbrunnen	(HS4)	22,8	1,09	0,99
Niedermoor Schlöppnerbrunnen	(SB1)	26,4	1,13	0,99
Niedermoor Greifenbachstauweiher	(GB3)	64,5	1,56	0,99

Die Torfprobe GB3 aus dem Greifenbachstauweiher hatte die besten Sorptionseigenschaften (Tabelle 4-9). Die Hoch- und die Niedermoorprobe aus dem Schlöppnerbrunnen (HS4 und SB1) variieren nur geringfügig in ihren K_f -Werten, obwohl die Gesamtkonzentrationen an Fe und Al in der Probe SB1 ein Vielfaches über denen der Probe HS4 lagen und auch deren pH-Wert deutlich geringer war (Tabelle 4-1). Die Hochmoorprobe HS4 wies allerdings nach der Desorption deutlich geringere Konzentrationen an sorbiertem As in der Probe auf (Tabelle 4-10).

Den geringsten K_f -Wert wies die Hochmoorprobe aus Schweden (SM1) auf, welche neben den geringsten Mineralgehalten auch den niedrigsten pH-Wert aufwies.

Die Koeffizienten n der Proben SM1, HS4 und SB1 lagen um den Wert 1, die Kurven verliefen also nahezu geradlinig. Das bedeutet, dass im untersuchten Konzentrationsbereich der Lösung die Affinität von As zur Oberfläche des Torfes nahezu konstant bleibt. In Probe GB3 mit $n=1,6$ zeigte sich bei zunehmender As-Konzentration an der Oberfläche des Torfes eine zunehmende Sorptionsaffinität für As(III) (Tabelle 4-9).

Die Freundlich-Isothermen der Sorption und der Desorption sind nicht identisch. Die Hysterese war bei den untersuchten Proben umso stärker, je mehr As sorbiert wurde. Dementsprechend wiesen die Niedermoortorfe eine stärkere Hysterese zwischen Sorption und Desorption von As auf (Abbildung 4-8). Auch war der Anteil des desorbierten As bei den Niedermoortorfen geringer (Tabelle 4-10). Auffällig war, dass in den Niedermoorproben SB1 und GB3 auch während des ersten Desorptionsschrittes noch weiter As sorbiert wurde (Abbildung 4-8).

Nach den sechs Desorptionsschritten verblieben in den Torfproben zwischen 11 mg/kg und 76 mg/kg As in den Torfproben ohne Zugabe von Formaldehyd. Das entspricht 6-45% des zugegebenen As. Es verblieb dabei mehr As in den Niedermoortorfen als in den Hochmoorproben (Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Maximal sorbiertes und desorbiertes As(III) in Torfproben mit verschiedenen Eigenschaften mit und ohne Zugabe von Formaldehyd.

Probe	Moortyp	Torf ohne Formaldehyd			Torf mit Formaldehyd		
		As sorbiert	As desorbiert	As verblieben	As sorbiert	As desorbiert	As verblieben
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
SM1	Hochmoor	24,8	14,3	10,5	25,8	16,5	9,3
HS4	Hochmoor	42,7	21,6	21,0	-	-	-
SB1	Niedermoor	48,4	14,3	34,1	28,8	19,3	9,5
GB3	Niedermoor	90,2	14,6	75,6	24,2	21,9	2,3

Die Überprüfung der Bodenlösungen nach Sorptionsschritt 5 und 6 auf die Konzentrationen von As(III) und As(V) zeigte, dass die Lösungen mindestens 96% As(III) enthielten (Tabelle 4-11). Die Blindwerte enthielten mindestens 99% As(III). Das bedeutet, dass nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil des As(III) oxidiert wurde.

Tabelle 4-11: Prozentualer Anteil von As(III) an der Summe von As(III) und As(V) in den Lösungen von Sorptionsschritt 5 und 6.

	As(III) [%]			As(III) [%] nach Zugabe von Formaldehyd		
	Bodenlösung Torfproben	Bodenlösungen ohne Torf	Blindwerte	Bodenlösung Torfproben	Bodenlösungen ohne Torf	Blindwerte
SM1	97±1,5	99±0,3	99±0,2	99±0,4	100±0,1	100±0,0
HS4	100±0,2	97±0,7	100±0,1	-	-	-
SB1	98±0,5	99±0,1	100±0,1	99±0,2	100±0,0	100±0,1
GB3	100±0,3	97±0,7	100±0,2	98±0,6	99±0,2	100±0,0

Veränderungen der Bodenlösung im Verlauf des Sorptions- und Desorptionsversuches zeigten sich in den Bodenlösungen von SB1 und HS4. Die Probe SB1 wurde nach dem dritten Sorptionsschritt heller und es traten kleine braune Partikel auf, in Probe HS4 traten ebenfalls kleine weisse Fasern auf. Die Messungen der As-Konzentrationen in den Bodenlösungen aller Proben zeigten allerdings, dass die As-Konzentration der Bodenlösungen sich nicht deutlich von denen der Blindwerte unterschied. Die Fe-Konzentrationen aller Bodenlösungsproben wichen nur geringfügig von einer berechneten Verdünnungsreihe ab.

4.6.2 Sorption und Desorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen nach Zugabe von Formaldehyd

Die Sorptionskurven von As(III) an Torf bei Zugabe von Formaldehyd verlaufen in den Niedermoorproben deutlich flacher als bei der Sorption ohne Zusatz.

Wurde den Torfproben während der Sorptionsversuche Formaldehyd zugegeben, sorbierte in der Hochmoorprobe SM1 1 mg/kg mehr As (Tabelle 4-10), an den Niedermoorproben sorbierte deutlich weniger As als in den Proben ohne Zugabe. In den Proben SM1 und SB1 wurde nach der ersten Zugabe von As noch kein As sorbiert, in Probe GB3 fand die Sorption

sogar erst ab einer As-Konzentration von 1,2 mg/l in der Lösung (Sorptionsschritt 5) statt (Abbildung 4-9).

Die Freundlich-Koeffizienten der Probe SM1 lagen im selben Bereich wie bei der Sorption ohne Formaldehyd. Die K_F -Koeffizienten für die Niedermoorproben, welche mit Formaldehyd versetzt wurden, lagen deutlich unter denen ohne diese Zugabe, die n-Werte stiegen allerdings an (Tabelle 4-9 und Tabelle 4-12).

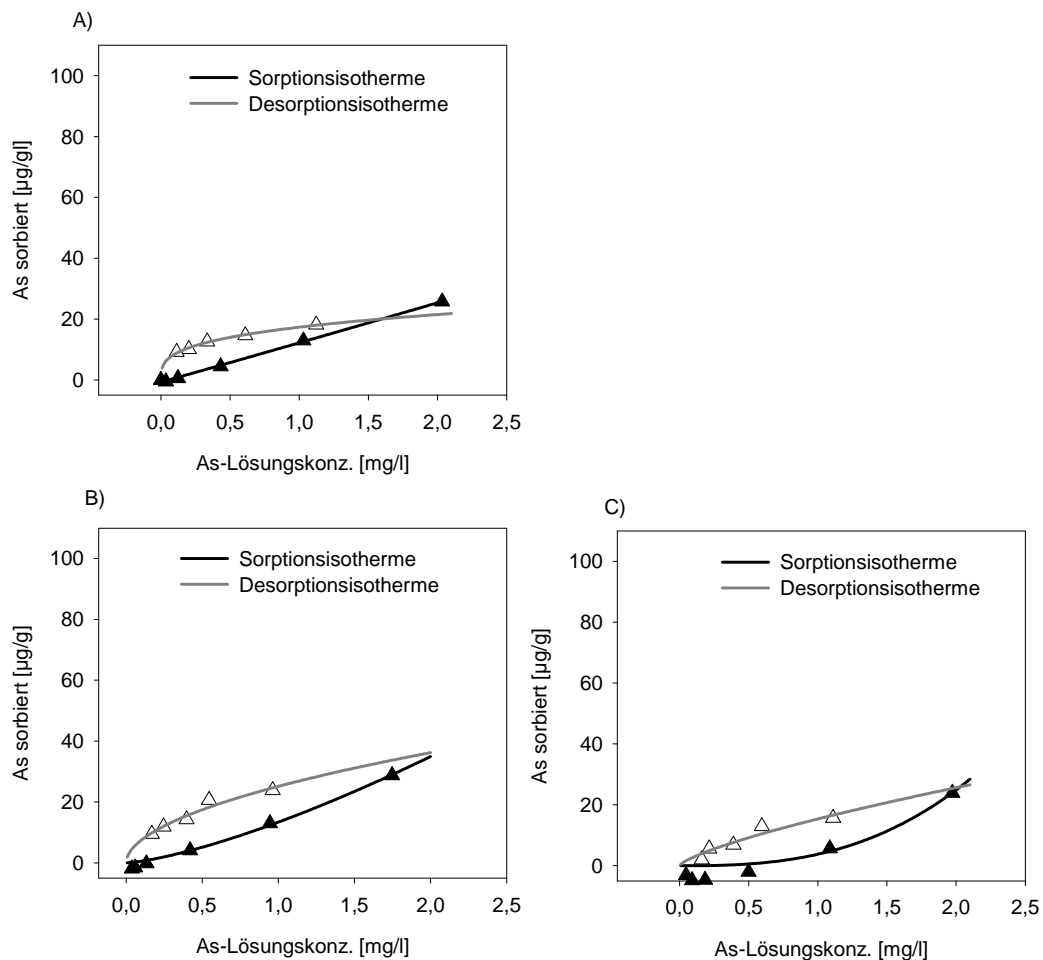


Abbildung 4-9: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(III) an verschiedene Torfböden unter anoxischen Bedingungen nach Zugabe von Formaldehyd A) Probe SM1, B) Probe SB1 und C) Probe GB3.

Das Sorptionsvermögen der Niedermoorproben im gegebenen Konzentrationsbereich ist also durch die Zugabe der Formaldehydlösung drastisch gesunken. Die erhöhten n-Werte deuten aber darauf hin, dass mit zunehmenden As-Konzentrationsraten der Lösung die Sorption schneller vorangeht.

Tabelle 4-12: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(III) an verschiedenen Torfmaterialien nach Zugabe von Formaldehyd.

Probe		$K_f [\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n]$	n	R^2
Hochmoor Store Mosse	(SM1)	11,93	1,09	0,997
Hochmoor Schlöppnerbrunnen	(HS4)	-	-	-
Niedermoor Schlöppnerbrunnen	(SB1)	13,39	1,38	0,899
Niedermoor Greifenbachstauweiher	(GB3)	3,77	2,72	0,899

Nach der Desorption verblieb in den Proben mit Formaldehyd weniger As als in den Proben ohne Formaldehyd-Zugabe (Tabelle 4-10), wobei der Unterschied in der Hochmoorprobe SM1 vergleichsweise gering war. Nach der Sorption und Desorption mit Zugabe von Formaldehyd verblieb wesentlich weniger As in den Niedermoorproben. Das führte dazu, dass sich in der Hochmoorprobe SM1 schlussendlich ebensoviel As befand wie in der Niedermoorprobe SB1. Der geringste Anteil an As verblieb nach der Desorption in Probe GB3, welche zuvor bei der Sorption ohne die Behandlung mit Formaldehyd die größte As-Menge angelagert hatte.

Da für die Erstellung der Sorptionsisothermen neben einer konstanten Temperatur auch konstante pH-Werte vorausgesetzt werden, wurden die Schwankungen der pH-Werte im Laufe des Versuches gemessen. Es zeigte sich, dass bei den Sorptionsversuchen ohne Zugabe von Formaldehyd die maximale Schwankung bei 0,2 pH-Einheiten lag. Die Zugabe von Formaldehyd verstärkte die Schwankungen, so dass sie bis zu 0,6 pH Einheiten umfassten (Tabelle 4-13).

Aufgrund der anoxischen Bedingungen in den Proben kam es während des Sorptions- und Desorptionsversuches zur Freisetzung von Fe aus den Proben. In den Niedermoorproben mit Formaldehyd wurde während des Sorptionsversuches mehr Fe gelöst als in den Proben ohne Zugabe von Formaldehyd (Abbildung 4-10).

Tabelle 4-13: Maximale pH-Schwankung im Verlauf des Sorptionsversuches von As(III) mit und ohne Formaldehyd.

Probe	maximale pH-Schwankung	
	mit Formaldehyd	ohne Formaldehyd
SB1	0.5	0.2
SM1	0.2	0.2
GB3	0.6	0.2
HS4	-	0.2

Während der Desorption gab es verschiedene Effekte: In Probe SB1, mit den höchsten Fe-Konzentrationen, wurde in den Proben mit Formaldehyd weiterhin mehr Fe gelöst. Der Unterschied zwischen den Behandlungen betrug zum Ende des Versuches 0,79 mg Fe /g Probe.

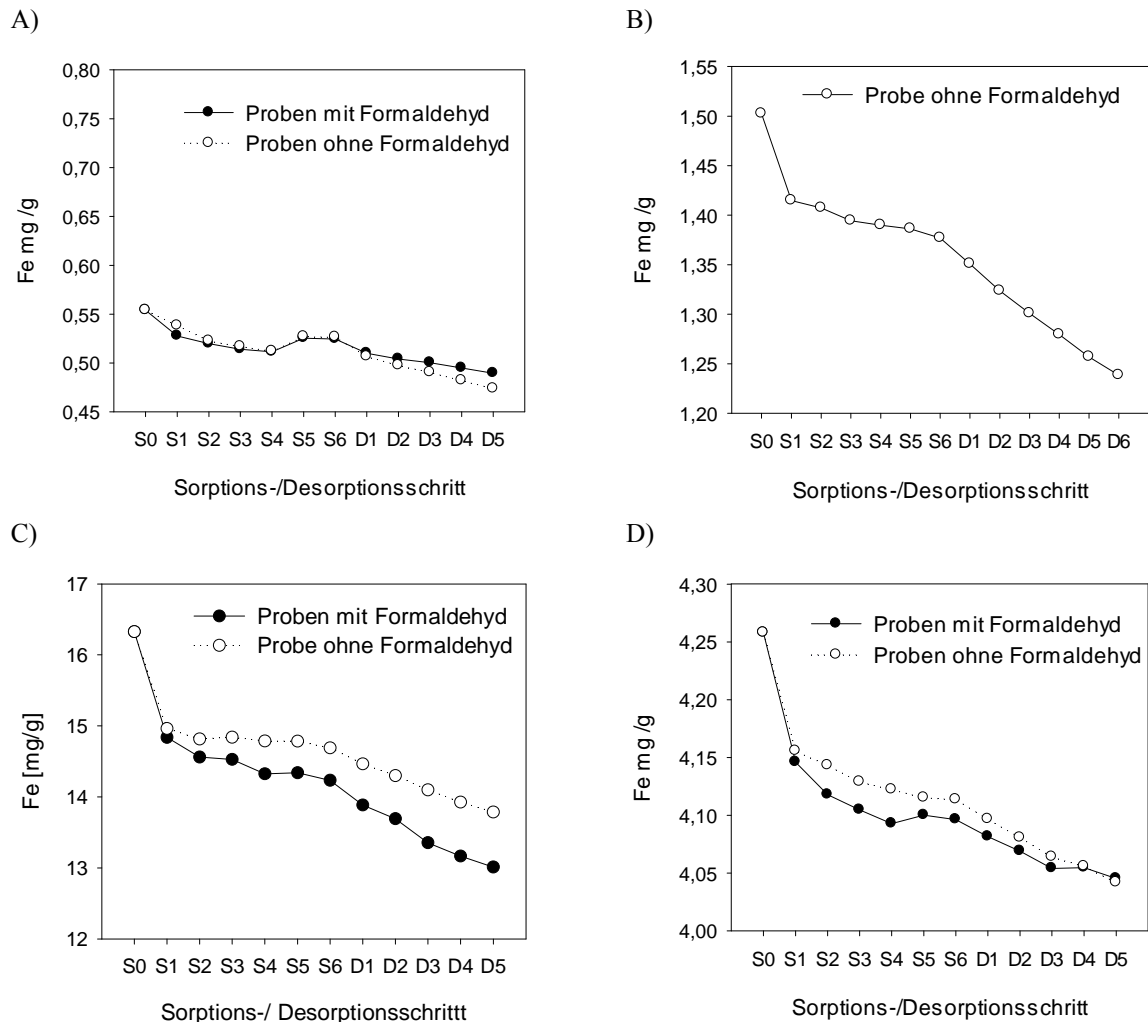


Abbildung 4-10: Fe-Konzentrationen in den Torfproben im Versuchsverlauf A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe SB1 und D) Probe GB3 (man beachte die verschiedenen Skalierungen).

In der Probe GB3 glichen sich die Fe-Konzentrationen in den Proben bis zur letzten Beprobung wieder an. In der Probe SM1 waren die Unterschiede zwischen den verschiedenen Behandlungen sehr gering. Die Differenzen in den Proben GB3 und SM1 betrugen zum Ende des Versuches jeweils 0,014 und 0,02 mg/g Probe (Abbildung 4-10).

Einflüsse durch die Zugabe von Formaldehyd zeigten sich auch in den Bodenlösungsproben der beiden Niedermoorproben. In Probe SB1 sank die Fe-Konzentration in der Lösung bereits nach der ersten Probenahme im Vergleich zur Probe ohne Formaldehyd rapide ab. In Probe GB3 war die Fe-Konzentration der Bodenlösung bei allen Probenahmen deutlich geringer als bei der Bodenlösung ohne Formaldehyd.

4.6.3 Sorption und Desorption von As(V) unter oxischen Bedingungen

Unter oxischen Bedingungen sorbierten alle fünf Torfproben As(V) (Tabelle 4-15). Die Niedermoorproben im Originalzustand sorbierten dabei deutlich mehr As(V) als die Hochmoorproben (Abbildung 4-11).

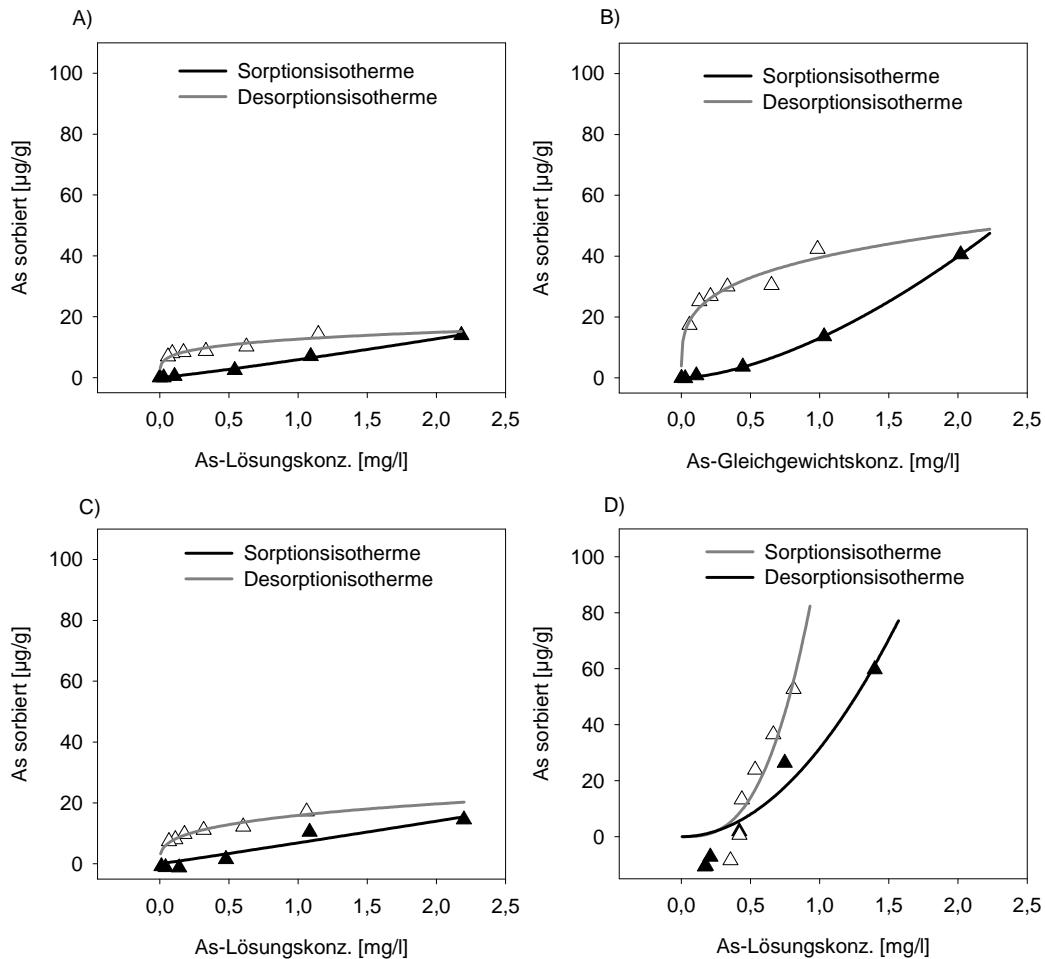


Abbildung 4-11: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(V) an verschiedene Torfböden unter oxischen Bedingungen A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe GB-Fe D) GB3.

Die Freundlich-Isotherme zur Beschreibung der Sorption zeigte für die Niedermoorprobe GB3 einen starken Anstieg (Abbildung 4-11). Allerdings lag ihr Sorptionsmaximum unter dem für die Sorption von As(III) unter anoxischen Bedingungen (Abbildung 4-8 und Abbildung 4-11) und es wurde anschließend das gesamte sorbierte As wieder desorbiert. Außerdem wurde in der Niedermoorproben GB3 und auch in der behandelten Niedermoorprobe GB-Fe (siehe Abschnitt 3.4.4) nach den ersten beiden Zugaben von As noch kein As sorbiert, sondern erst ab einer Lösungskonzentration von etwa 500 µg/l. In den Hochmoorproben wurde erst nach der zweiten Zugabe von As, bei einer Lösungskonzentration von ca. 125 µg/l, As(V) sorbiert. Die Sorptionskurven der Proben SM1 und HS4 verliefen dabei flacher als die bei der Sorption von As(III). Die Kurve GB-Fe hatte

den geringsten Anstieg. Für die Probe SB1 wurde keine Sorptionskurve erstellt, da auf Grund eines erhöhten Auftretens von As(III) in den Bodenlösungen (Tabelle 4-16) keine reine Sorption von As(V) stattfand.

Die Freundlich-Koeffizienten K_f der Proben SM1, HS4 und GB3 für die Sorption von As (V) lagen etwa 50% unter denen der Sorption von As(III), allerdings sind die Koeffizienten n im Vergleich größer (Tabelle 4-12 und Tabelle 4-14). Die Affinität der Arsensäure, an den Torf zu sorbieren, war für diese Proben also bei einer Salzkonzentration von 4 mmol KCl unter oxischen Bedingungen geringer als für As(III) unter anoxischen Bedingungen. Bei zunehmender Konzentration des Sorbenten war allerdings für diese Proben ein Anstieg der Sorption zu erwarten.

Erstaunlicherweise wurde aus der Niedermoorprobe GB3 während der Desorption das gesamte sorbierte As wieder freigesetzt. Auch aus der Probe SB1 wurde wesentlich mehr As desorbiert als aus den Hochmoorproben. Trotzdem verblieb in der Niedermoorprobe SB1 mit 51% des zugegebenen As das meiste As, gefolgt von Probe HS4 mit 9% des zugegebenen As. In den Proben SM1 und GB-Fe verblieb jeweils ein As-Anteil von ca. 8 mg/kg (Tabelle 4-15).

Tabelle 4-14: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(V) an verschiedenen Torfmaterialien.

Probe		$K_f [\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^n]$	n	R^2
Hochmoor Store Mosse	(SM1)	6,45	1,36	0,99
Hochmoor Schlöppnerbrunnen	(HS4)	13,1	1,61	0,99
Niedermoor Schlöppnerbrunnen	(SB1)	-	-	-
Niedermoor Greifenbachstauweiher	(GB3)	31,6	1,98	0,89
Niedermoor Greifenbachstauweiher ohne Fe	(GB-Fe)	6,8	1,02	0,91

Während des ersten Desorptionsschrittes wurden in den Probe HS4 und GB-Fe As sorbiert.

Der Verlauf sowohl der Sorptions- als auch der Desorptionskurven von As(V) bei den Hochmoorproben (SM1 und HS4) erwies sich als fast identisch mit denen unter anoxischen Bedingungen mit As(III) (Abbildung 4-8 und Abbildung 4-11). Sie zeigten daher auch eine ähnliche Hysterese wie unter anoxischen Bedingungen. Die Hysterese der Probe GB-Fe war gering, ebenso die der Probe GB3. Die Hysterese in der Probe GB3 war unter oxischen Bedingungen wesentlich geringer als unter anoxischen Bedingungen, obwohl diese Probe auch unter oxischen Bedingungen große Mengen an As sorbiert hatte.

Tabelle 4-15: Sorbiertes und desorbiertes As(V) in fünf verschiedenen Torfproben.

Probe	Moortyp	Ausgangs-As-Konz. [mg/kg]	zum Endpunkt sorbiertes As [mg/kg]	desorbiertes As [mg/kg]	Verblieben in Probe [mg/kg]
SM1	Hochmoor	7	18,6	11,6	6,9
HS4	Hochmoor	7	43,2	23,6	17,4
SB1	Niedermoor	33	105,5	42,2	63,4
GB3	Niedermoor	444	59,8	68,2	-8,4
GB-FE			17,1	9,7	7,4

Die Messung der Konzentrationen von As(III) und As(V) nach Sorptionsschritt 5 und 6 zeigte, dass die Blindwerte im Mittel mindestens 97% As(V) enthielten (Tabelle 4-16). Auch in den Bodenlösungen war mit Ausnahme der Probe SB1 der überwiegende Teil des As fünfwertig (Tabelle 4-16). Probe SB1 zeigte überraschenderweise in den unverdünnt gemessenen Proben As(V)-Konzentrationen von nur etwa 14%. Da sich in den zugehörigen Blindwerten mindestens 96% As(V) nachweisen ließen ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine Reduktion handelt, die während des Versuches innerhalb der Probe stattfand.

Tabelle 4-16: Prozentualer Anteil von As(V) an der Summe von As(III) und As(V) bei den Sorptionsschritten 5 und 6.

	Bodenlösung der Torfproben As(V) [%]	Blindwerte As(V) [%]
HS4	100 ± 0	99±0
SM1	98±0	98±1
SB1	14 ± 6	97±1
GB3	93 ± 6	-
GB-FE	98±0	99±0

Die Schwankungen der pH-Werte im Laufe des Versuches betrugen $\leq 0,2$ pH-Einheiten. Eine Ausnahme bildete Probe SB1, in der während der Desorption die pH-Werte deutlich anstiegen, so dass die maximale Schwankung 0,8 pH-Einheiten betrug (Tabelle 4-17).

Tabelle 4-17: Maximale pH Schwankung im Verlauf des Sorptionsversuches 2011.

Probe	maximale pH-Schwankung
SB1	0,8
GB3	0,2
GB-Fe	0,1
SM1	0,2
HS4	0,2

Aus Probe SB1, der Probe mit den starken pH-Schwankungen und der Reduktion der As-Spezies, wurden auch signifikante Mengen an Fe gelöst. Die Lösungen dieser Probe enthielten bis zu 8,2 mg/l Fe. Insgesamt kam es dadurch zu einem Fe-Verlust von 1,55 mg/g (Tabelle 4-18).

Die Bodenlösungen der Probe HS4 enthielten während des Sorptionsversuches bis zu 0,48 mg/l Fe. Nach dem ersten Desorptionsschritt sank die Lösungskonzentration auf 0 mg/l. Insgesamt wurden aus dieser Probe 20 µg/g Fe gelöst. In Probe GB3 lösten sich beim ersten und letztem As-Sorptionsschritt geringe Mengen an Fe, die Fe-Konzentrationen erreichten maximal 0,04 mg/l. Der berechnete Gesamtverlust betrug dabei 2 µg/g. Aus den Proben SM1 und GB-Fe wurde kein Fe gelöst.

Tabelle 4-18: Gelöstes Fe während der Sorption und Desorption von As(V) an Torfböden unter oxischen Bedingungen.

Probe	gelöstes Fe [mg/g]
SB1	1,55
GB3	0,002
GB3-Fe	0,00
SM1	0,00
HS4	0,02

In den Bodenlösungsproben von SB1 traten bereits zu Beginn des Sorptionsversuches orangefarbene Ausflockungen auf. Ähnliche Ausfällungen waren auch auf den Torfproben zu sehen. Dabei unterschieden sich die As-Konzentrationen in den Bodenlösungen aller Proben nur marginal von denen der Blindwerte. Die Fe-Konzentrationen der Bodenlösungsproben wichen nur geringfügig von einer berechneten Verdünnungsreihe ab. Ausnahme war wiederum die Probe SB1, in der die Fe-Konzentrationen während des ersten Desorptionsschrittes einmalig minimal anstiegen.

4.7 Diskussion der Sorptionsversuche

4.7.1 Sorption von As(III) und As(V)

Die Freundlich-Koeffizienten waren bei der Sorption von As(III) für die Proben SM1, HS4 und GB3 höher als bei der Sorption von As(V) unter oxischen Bedingungen (Tabelle 4-9 und Tabelle 4-14). Besonders deutlich zeigte sich die erhöhte Affinität von As(III) im Vergleich zu As(V) bei Probe GB3, einer Probe mit höherem Mineralgehalt. Der Koeffizient n war allerdings bei der Sorption von As(V) größer.

Die Affinität von As(V), an den Torf zu sorbieren, ist also unter den gegebenen Umständen geringer als für As(III). Bei steigender Konzentration von As(V) ist allerdings eine zunehmende Sorption zu erwarten. Probe SB1 kann in den Vergleich nicht mit einbezogen werden, da auf Grund der pH-Schwankungen während der Desorption ($> 0,5$ pH-Einheiten) und der veränderten Spezierung während der Sorption von As(V) die Bestimmung der Sorptionsisotherme nicht möglich war.

Burns et al. (2006) ermittelten für schwedische Mineralböden mit verschiedenen Eigenschaften für die Sorption von As(III) in 1 mM CaSO₄-Lösung innerhalb von 16 h

Freundlich-Koeffizienten n zwischen 0,22 und 0,83 sowie K_F -Werte von 3,2-21 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$. Die nachstehenden K_F -Werte aus der Literatur wurden für den Vergleich in die Einheit $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ umgerechnet. Für einen tropischen Boden mit hohen Fe- und Al- Konzentrationen wurden nach Zugabe von 0,01 M Cl^- und einer Sorptionszeit von 24 h ein Freundlich-Koeffizient $n=0,47$ und ein K_F -Wert von 33 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ ermittelt (Goh & Lim 2004).

Für das Mineral Biotit ermittelte man nach einer Sorptionszeit von 24 h einen Freundlich-Koeffizienten n von 0,37 und einen K_F -Wert von 2,6 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ (Chakraborty et al. 2007). Die Niedermoorböden haben somit mit K_F -Werten von 26 und 65 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ ein vergleichsweise hohes Sorptionspotential für As(III).

Im Vergleich zu definierten Mineralen sind die ermittelten K_F -Werte für Moorböden jedoch deutlich geringer. Ein mit Fe-Oxid beschichtetes aktiviertes Al-Oxid besaß z.B. bei einer Sorptionszeit von 10 h einen K_F -Wert von 302 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ bei einem n von 1,1 (Kuriakose et al. 2004).

Nach der Sorption von As(V) ergaben für die verschiedenen schwedischen Mineralböden in 1 mM CaSO_4 -Lösung innerhalb von 16 h Freundlich-Koeffizienten n zwischen 0,13 und 0,39 sowie, trotz der hohen Salzkonzentration, K_F -Werte von 9,2-104,8 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ (Burns et al. 2006). Diese K_F -Werte wurden ebenfalls für den Vergleich in die Einheit $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ umgerechnet. Verschiedene Böden aus Louisiana und New Hampshire wiesen nach 24stündiger Sorption Freundlich-Koeffizienten n zwischen 0,27 und 0,84 und K_F -Werte von 55,3-147 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ auf (Zhang & Selim 2005). Für verschiedene australische Bodenproben wurden nach einer Sorptionszeit von bis zu 72 h K_F -Werte von 1,2-62 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ ermittelt (Smith et al. 1999b).

Für das Mineral Biotit fand man nach 24stündiger Sorption einen Freundlich-Koeffizienten n von 0,38 und einen K_F -Wert von 19,2 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ (Chakraborty et al. 2007).

Bei der Sorption von As(V) werden also in anderen Studien zumeist höhere K_F -Werte ermittelt als bei der Sorption von As(III). Die K_F -Werte der Torfproben liegen mit 6,8-31,6 $\text{mg}^{1-n}\text{l}^{-1}\text{kg}^n$ im Vergleich zu den Werten der verschiedenen Veröffentlichungen im mittleren bis unteren Bereich.

Die Sorption von As(V) war also durch die gegebenen Versuchsbedingungen beeinflusst, wenn man davon ausgeht, dass zumindest die Niedermooere auf Grund ihrer hohen Al- und Fe-Konzentrationen ein großes Sorptionspotential aufweisen sollten. Ursächlich für die schlechtere Sorption von As(V) im Vergleich zu As(III) ist wahrscheinlich die Konkurrenz der Cl^- -Ionen mit H_2AsO_4^- aufgrund der verhältnismäßig hohen KCl-Konzentration in den zugegebenen Lösungen.

4.7.2 Einflüsse auf die Sorption von As(III) und As(V)

Unabhängig von der Spezifizierung des As sorbierten die Niedermoorprofile mehr As als die Hochmoorprofile. Das lässt auf einen positiven Einfluss von Al- und Fe-Verbindungen auf die Sorptionsstärke von As schließen, wie dies bereits auch für andere Böden gezeigt wurde (z.B. Burns et al. 2006; Lombi et al. 1999; Smedley & Kinniburgh 2002; Ladeira & Ciminelli 2004; Livesey & Huang 1981). Auch wies die Hochmoorprobe aus Schweden (SM1) mit den geringsten Mineralgehalten und dem niedrigsten pH-Wert die kleinste Sorptionskapazität auf. Die höheren Fe- und Al-Gehalte allein können allerdings nicht die bessere Sorption der Niedermoorproben erklären, da die Probe SB1 des Niedermoors Schlöppnerbrunnen in Summe eine größere Konzentration an Fe und Al aufweist als die Probe GB3 aus dem Greifenbachstauweiher (Tabelle 4-1). Wahrscheinlich spielt die Art und Ausbildung der vorliegenden Minerale eine bedeutsame Rolle für die Sorptionsaffinität. In Torfen wurden beispielsweise Ferrihydrit, Goethit oder Monosulfid in verschiedenen Anteilen ermittelt (Prietz et al. 2007b). Weitere Fe-haltige Minerale die in Torfen gefunden wurden, sind Vivianit, Pyrit, Siderit, Markasit und Jarosite. Auch Gemische verschiedener Fe-Oxide und Fe-Hydroxide (z.B. Limonit, Eisenocker) kommen häufig in Torfen vor (Göttlich 1980; López-Buendía et al. 2007). Al-haltige Minerale die in Torfen ermittelt wurden, sind Feldspäte sowie die Tonminerale z.B. Illite, Chlorite, Vermiculit und Kaolinit (Wüst et al. 2002; López-Buendía et al. 2007).

Unterschiedliche Sorptionseigenschaften verschiedener Bodenminerale, wie z.B. Goethit, Hämatit und Lepidokrokit für As wurden bereits mehrfach festgestellt (Bowell 1994; Dixit & Hering 2003; Giménez et al. 2007). Das würde auch erklären, warum die Hoch- und die Niedermoorprobe aus dem Schlöppnerbrunnen (HS4 und SB1) bei der Sorption von As(III) nur geringe Unterschiede in ihren K_f -Werten aufweisen, obwohl die Gesamtkonzentration an Fe und Al in der Probe SB1 ein Vielfaches über derjenigen der Probe HS4 liegen. Die Hochmoorprobe HS4 weist allerdings nach der Desorption deutlich geringere Konzentrationen an sorbierten As auf.

Trotz der Unterschiede bezüglich Sorptions- und Desorptionsverlauf in den Proben aus dem Schlöppnerbrunnen konnte eine starke Hysterese nur unter anoxischen Bedingungen für Probe GB3, der Probe mit der höchsten Sorptionsrate, beobachtet werden. Die Niedermoorproben, welche generell weniger As sorbierten, wiesen auch geringere Hysterese auf. Die Unterschiede von Hoch- und Niedermoorproben sind wahrscheinlich durch verschiedene Sorptionsmechanismen begründet.

Generell zeigt die Betrachtung der nach der Desorption in den Torfproben verbliebenen As-Mengen verschiedene Muster auf. In den Proben aus dem Schlöppnerbrunnen, betreffend sowohl die Hochmoor- als auch die Niedermoorprobe, verblieb nach der Sorption und Desorption unter oxischen Bedingungen mehr As in den Proben als unter anoxischen Bedingungen, auch wenn die zuvor sorbierte Menge geringer war. In den Proben SM und GB3 verblieb unter oxischen Bedingungen weniger As, in Probe GB3 wurde sogar noch mehr As desorbiert als zuvor sorbiert wurde. Auch dieses verschiedene Verhalten lässt sich nicht pauschal auf die Gehalte an Fe und Al in den Proben zurückführen, sondern ist mit Sicherheit von der Art der von diesen Elementen gebildeten Minerale abhängig.

Neben den Konzentrationen an Fe und Al spielen der pH-Wert und die Beladung der Oberflächen sowie die Matrix eine Rolle für das Sorptionsverhalten von As:

Die pH-Werte der Niedermoorproben lagen mit Werten um 4 in etwa 1 pH-Einheit über denen der Hochmoorproben. Die pH-Abhängigkeit der Sorption von As(III) und As(V) hing wiederum stark mit der Beschaffenheit der Sorbenten zusammen. Es zeigte sich, dass die Sorption von As an amorphen Fe-Oxiden über einen weiten pH-Bereich (3-7) für beide Spezies möglich ist. In der Literatur wurde aber bisher nicht von signifikanten Unterschieden der Sorption bei pH 3 und 4 berichtet. Die Sorption an amorphe Al-Oxide findet in einem pH-Bereich < 8 hauptsächlich für As(V) statt (Goldberg 2002). Generell spielen Al-Oxide als Sorbenten vor allem in sauren Böden eine Rolle (Sadiq 1995). Für die Sorption von As(V) an Al-Oxide waren also die pH-Bedingungen günstiger als für die Sorption von As(III).

Die Sorptionskoeffizienten n der Proben SM1, HS4 und SB1 lagen bei der Sorption von As(III) um den Wert 1, die Kurven verlaufen also nahezu geradlinig. Das bedeutet, dass im untersuchten Konzentrationsbereich der Lösung die Affinität von As zur Oberfläche des Torfes nahezu konstant bleibt. In der Probe GB3 und bei der oxischen Sorption auch der Probe SB1 zeigte sich mit n -Werten > 1 bei zunehmender As-Konzentration an der Oberfläche des Torfes eine zunehmende Sorptionsaffinität für As(III). Die Hochmoorprobe HS4 zeigte unter oxischen Bedingungen bei der Sorption von As(V) $n < 1$, was impliziert, dass eine größere Sorptionsaffinität vor allem bei kleinen As-Beladungen vorhanden ist. Die Beladung der Oberflächen könnte eine Rolle für die unterschiedlichen Sorptionsaffinitäten spielen. So wurde bei pH-Werten $> 4,6$ und hohen Oberflächenbeladungen eine größere Affinität der Sorption von As(III) als des As(V) ermittelt (Burton et al. 2009).

In mehreren Vorversuchen (siehe Anhang B4 und B5) und in verschiedenen Studien (z.B. Howell 1994; Smith et al. 1999b; Dixit & Hering 2003; Goh & Lim 2004; Ladeira & Ciminelli 2004; Burton et al. 2009) zeigte As(V) im gegebenen pH-Bereich die besseren Sorptionseigenschaften als As(III), v.a. an positiv geladenen Oberflächen. Der wohl

bedeutendste Einfluss für das gegenteilige Verhalten im vorliegenden Versuch sollte die Hintergrund-Salzkonzentration der Lösung sein, genauer der Einfluss der Cl-Ionen. Ursächlich ist wahrscheinlich die Konkurrenz der Cl-Ionen mit H_2AsO_4^- aufgrund der verhältnismäßig hohen KCl-Konzentration in der Hintergrundlösung (4 mM). Der starke Effekt ist von daher überraschend, als in der Literatur der Einfluss von Cl^- auf die Sorption von As(V) zumeist als nicht signifikant oder sehr gering beschrieben wird (Livesey & Huang 1981; Xu et al. 2002; Ramesh et al. 2007; Youngran et al. 2007) und KCl in Konzentrationen von 0,01 M auch als Ionenstärkepuffer verwendet wurde (Nagar et al. 2010). In einem Bericht von Munoz et al. (2002) wird allerdings gezeigt, dass Cl^- -Zugaben von 0,25 M die Sorptionskapazität von As(V) an künstlichen Schwämmen um 62,9%, bei Schwämmen mit adsorbierten Fe um 32,5% senkten. In anderen Versuchen führten Zugaben von 532 mg/l Cl^- zu einer Senkung der Sorptionskapazität von As(V) an aktiviertem Al um 16% (Rosenblum & Clifford 1984). Allerdings wurde bei Cl-Konzentrationen von 100 mg/l auch von negativen Effekten auf die Sorption von As(III) berichtet (Negrea et al. 2010).

Da die Hochmoorproben mit ihren deutlich höheren C-Gehalten eine schlechtere Sorption als die Niedermoorproben zeigten, kann man davon ausgehen, dass das Vorliegen hoher Gehalte an organischer Substanz keinen herausragenden Einfluss auf die Sorption von As an Torfe hat.

Die signifikante Korrelation der Gesamtkonzentrationen an Fe und As im Niedermoor Schlöppnerbrunnen II lässt auf einen bezeichnenden Einfluss der Fe-Konzentrationen auf die Sorption von As schließen. Eisenoxide sind effektive Sorbenten von As (Tanaka 1988; Sun & Doner 1996; Fendorf et al. 1997; Raven et al. 1998; Goldberg 2002).

Die schnelle Umwandlung des As(V) in As(III) in Probe SB1 bei der Sorption unter oxischen Bedingungen ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf mikrobielle Tätigkeit zurückzuführen. Offensichtlich sind im wassergesättigten Torf noch teilweise reduzierende Bedingungen vorhanden, was auch den relativ hohen Anteil gelösten Fe in der Lösungsphase erklärt. Jedoch sollte die Lösungsphase, welche ständig mit Luftsauerstoff in Kontakt stand, nicht reduziert gewesen sein.

Oberflächennahen Torfproben im Schlöppnerbrunnen, wie der Probe SB1 (0-10 cm), wird eine hohe mikrobielle Aktivität im Vergleich zu tieferen Schichten zugeschrieben (Estop-Aragonés & Blodau 2012). Prinzipiell sind sowohl Eucarioten als auch Procarioten in der Lage, As(V) zu As(III) zu reduzieren und auch umgekehrt (z.B. Macur et al. 2004; Oremland & Stolz 2005; Řezanka & Sigler 2008; Liao et al. 2011). Von daher ist es möglich, dass in den oxisch gelagerten Proben As(III) gemessen wurde. Für die Ermittlung einer Sorptionsisotherme von As(V) konnten diese Proben allerdings nicht mehr verwendet werden.

In den Bodenlösungen der Proben SB1 und HS4 kam es zur Bildung verschiedener Ausflockungen, allerdings ohne dass die As-Lösungskonzentrationen beeinflusst wurden. Diese sollten also das Verhalten von As nicht beeinflusst haben. Man kann also davon ausgehen, dass es sich bei den im Versuch abgelaufenen Prozessen um Sorption oder höchstens noch Oberflächenausfällungen von As handelt.

Bei den Versuchen unter oxischen Bedingungen konnte kein Einfluss von gebildeten Partikeln oder Ausfällungsreaktionen auf die As-Konzentrationen der Lösung ermittelt werden. Die in Probe SB1 vorhandenen Flocken könnten allerdings das Lösungsverhalten von Fe geringfügig beeinflusst haben. Darauf weist der geringe Anstieg der Fe-Konzentration während des ersten Desorptionsschrittes hin.

4.7.3 Einfluss der Zugabe von Formaldehyd

Der Einfluss der mikrobiellen Tätigkeit konnte in diesem Versuch nicht ausgewiesen werden, da bei den ermittelten Ergebnissen nicht klar war, welche Effekte in den Proben durch Formaldehyd und welche auf mikrobielle Tätigkeit bzw. deren Ausbleiben zurückzuführen sind.

Nach der Zugabe von Formaldehyd zu den verschiedenen Proben zeigte sich bei den Niedermoorproben eine wesentlich geringere Sorption für As(III) (Abbildung 4-9), eine größere Schwankung der pH-Werte (Tabelle 4-13) sowie eine erhöhte Fe-Freisetzung (Abbildung 4-10). Für die Hochmoorprobe SM1 konnte keine Veränderung festgestellt werden.

Der Einfluss auf den pH-Wert der Proben war dabei relativ gering. Bereits in einem Versuch von Tuominen (1994) führte eine Formaldehydkonzentration von 0,04% in Versuchen mit Sedimentproben zu einer effektiven Hemmung der Mikroorganismen, ohne den pH-Wert oder die gelösten Nährstoffe in den Proben zu verändern (Tuominen et al. 1994; Kairesalo et al. 1995).

Obwohl Formaldehyd in größeren Konzentrationen ein starkes Reduktionsmittel ist, wurde in Versuchen mit Sedimentproben durch die Zugabe von 2%iger Formaldehydlösung die Fe-Reduktion durch Mikroorganismen gehemmt, aber kein Fe durch Formaldehyd freigesetzt (Albrechtsen & Christensen 1994). Die Lösungskonzentration von Albrechtsen & Christensen (1994) ist im Vergleich zur im vorliegenden Versuch verwendeten 0,04%igen Formaldehydlösung hoch. Nichtsdestotrotz fand die Fe-Freisetzung nur in Proben mit höheren Fe-Konzentrationen statt. Es ist hierbei nicht nachvollziehbar, ob das Formaldehyd selbst zur Freisetzung des Fe durch Reduktion führte oder ob die Hemmung bzw. Auflösung der Mikroorganismen dies verursachte.

In den Bodenlösungsproben der Niedermoorproben zeigt sich ebenfalls der Einfluss des Formaldehyds auf die Fe-Konzentrationen der Lösungen. Die deutlich geringeren Fe-Konzentrationen in den Bodenlösungen, verglichen mit den Fe-Konzentrationen der Bodenlösung ohne Formaldehyde oder einer berechneten reinen Verdünnung der Proben, deuten darauf hin, dass zumindest ein Teil des Fe nicht mehr in gelöster Form vorkam.

In jedem Fall war in den Niedermoorproben die As-Sorption wesentlich stärker gehemmt als in der Hochmoorprobe. Eine Reduktion des As kann nicht ursächlich sein, da As ja bereits in dreiwertiger Form vorlag. Auch sind diese Beobachtungen gegensätzlich zu Ergebnissen von anderen Autoren, die berichteten, dass in Proben, welche autoklaviert, mit Formaldehyd versetzt oder gefiltert wurden, eine geringere Freisetzung von As stattfand als in Proben ohne eine solche Behandlung (Bachofen et al. 1995; Ahmann et al. 1997). Möglicherweise führte die Freisetzung des Fe zu einer Komplexbildung von As mit Fe, welche verursachte, dass das in der Lösung befindliche As nicht mehr adsorbiert wurde.

4.7.4 Fazit der Sorptionsversuche

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen deutlich, dass Niedermoorproben im Vergleich zu Hochmoorproben ein größeres Sorptionspotential für As aufweisen. Sie werden aber bezüglich ihres Sorptionspotentials stärker von äußeren Faktoren beeinflusst, wie z.B. der Salzkonzentration der Lösung, den Redoxverhältnissen und der Zugabe von Formaldehyd. Den herausragenden Unterschied zwischen den Niedermoor- und Hochmoorproben stellen die hohen Konzentrationen an Fe und Al in den Niedermoorproben dar. Die unterschiedlichen Mineralkonzentrationen der Proben, welche einen Einfluss auf das Sorptionsverhalten haben, beeinflussen scheinbar auch das Desorptionsverhalten in den Proben. So entstand für die Niedermoorproben, zumindest unter anoxischen Bedingungen, ein stärkerer Hystereseeffekt als für die Hochmoorproben.

Die hier durchgeführten Sorptionsversuche zeigten einen extremen Matrixeffekt für das Sorptionsverhalten von As(V). Die hohe Hintergrundkonzentration an KCl in den Torfproben führte zu einer vergleichsweise verschlechterten Sorption von As(V) unter oxischen Bedingungen, wobei vor allem die Niedermoorproben von den hohen Salzkonzentrationen beeinflusst waren. Ionen wie PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- und $\text{Fe}^{2+/3+}$ sind fast immer gleichzeitig im Grundwasser vorhanden und könnten die Adsorption und Desorption von As durch Konkurrenz um Bindungsplätze oder Komplexbildung beeinflussen (Ramesh et al. 2007, Negrea et al. 2010; Oti et al. 2011). Möglicherweise findet in Niedermooren, z.B. im Greifenbachstauweiher, im Vergleich zu Hochmooren eine erhöhte Freisetzung von As(V) beim Eintrag von höheren Salzkonzentrationen in den Bodenlösungen statt. Aufgrund des

starken Matrixeffektes während der Versuche konnte nicht ermittelt werden, ob die Freisetzung von Fe während der anoxischen Inkubation des Torfes einen bedeutsamen Effekt auf die Sorption des As hatte.

Die Salzkonzentrationen in den Lösungen dienten der Stabilisierung des pH-Wertes in den Proben, um Sorptionskurven erstellen zu können. Man kann aber davon ausgehen, dass unter natürlichen Bedingungen die pH- und Redoxbedingungen in Moorböden ständigen Schwankungen unterliegen und unter anderem auch von schwankenden Ionenkonzentrationen in der Bodenlösung des Moores beeinflusst werden. Daher können die ermittelten Sorptionskoeffizienten nur einen Anhalt geben, wie das Moor unter bestimmten Bedingungen reagieren könnte.

Die Bildung von Partikeln und Ausfällungen konnte in einigen Bodenlösungsproben und einigen Torfproben beobachtet werden. Da diese allerdings kein As enthielten, kann man davon ausgehen, dass Fällungs- und Lösungsreaktion von As in diesen Versuchen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielten.

4.8 Methylierungsversuche

4.8.1 Konzentrationen von wasserlöslichem As und As-Netto-Methylierung in der Bodenlösung

Die Gehalte an wasserlöslichem As in den Bodenextrakten der inkubierten Torfproben variierten in Abhängigkeit der zugegebenen As-Mengen und des Extraktionsschrittes (Anhang A8-2). Dabei wurden bei der ersten Extraktion vor dem Inkubationsversuch aus Probe SB5 im Mittel 0,5 µg/g As und aus Probe SB6 0,3 µg/g As extrahiert. Davon betrug die Summe der methylierten As-Spezies für SB5 0,012 µg/g für SB6 0,003 µg/g, die Summe aller acht analysierten As-Spezies lag bei Probe SB5 bei 0,4 µg/g und bei Probe SB6 bei 0,14 µg/g (vgl. auch Tabelle 4-20).

Nach der Zugabe der verschiedenen As-Mengen zu den Teilproben wurde in der Probe SB5 bis zu 71% des zugegebenen As bei Behandlung B, 77% bei Behandlung C und 54% bei Behandlung D sorbiert, in Probe SB6 entsprechend 84%, 46% und 17%. Das heißt, bei Zugabe höherer As-Mengen wurde prozentual weniger As sorbiert, wodurch in den Proben mit den höchsten As-Zugaben die Lösungskonzentrationen von As am höchsten waren. Dabei wurde von Probe SB5 mit der höheren Torfeinwaage (Trockengewicht) insgesamt mehr As sorbiert als in Probe SB6. In den Behandlungen A und B stiegen die As-Konzentrationen der Extrakte von der zweiten zur dritten Probenahme an, das bedeutet, eine steigende Mengen As wurde aus den Böden desorbiert. Die Desorption aus Probe SB5 war höher als die aus Probe SB6.

In den Lösungsextrakten der zweiten und dritten Extraktion unterschieden sich die Gehalte des Gesamt-As und die Summe der ermittelten As-Spezies in den Proben deutlich (Tabelle 4-19). Der Anteil des wasserlöslichen As, für dessen Ermittlung die Proben auf 0,45 µm gefiltert und mit ICP-OES gemessen wurden, war in den Proben signifikant höher als die Summe der Spezies, welche nach dem Filtern auf 0,2 µm mit HPLC-ICP-MS gemessen wurden ($t = -4,1305$; $df = 69$; $p\text{-Wert} < 0,01$; 95% Konfidenzintervall). Die methylierten As-Spezies nahmen wiederum nur einen geringen Anteil an der Summe der gemessenen Spezies ein (Tabelle 4-19). Nach der ersten siebentägigen Inkubation betrug die Summe der methylierten Spezies in den Extrakten zwischen 0,002 und 0,1 mg/kg, wobei es bei den Parallelproben zum Teil erhebliche Schwankungen gab (Tabelle 4-19). Nach der zweiten Woche wurden Werte zwischen 0- 0,01 mg/kg erreicht.

Tabelle 4-19: Wasserextrahiertes As, Summe der ermittelten As-Spezies (As(III), As(V), MeAs) und Summe der methylierten As-Spezies nach verschiedenen As(III)-Zugaben und zweimaliger siebentägiger Inkubation (n=3), n.n.-nicht nachweisbar.

Probe	As(III) Zugabe [mg/kg]	Nach erster Inkubationswoche			Nach zweiter Inkubationswoche		
		As ges. [µg/g]	ΣAs-Spezies [µg/g]	Σmethylierter Spezies [µg/g]	As ges. [µg/g]	ΣAs-Spezies [µg/g]	Σmethylierter Spezies [µg/g]
SB5 A	0	1,0±0,8	0,6±0,4	0,02±0,01	1,0±0,3	1,5±0,5	0,03±0,003
SB5 B	30	1,3±1,4	0,5±0,6	0,02±0,01	5,9±4,6	2,6±3,9	0,03±0,03
SB5 C	130	16±25	1,2±1,7	0,01±0,01	12±11	5,2±9,0	0,01±0,01
SB5 D	290	126±5	59±14	0,04±0,02	23±3	9,4±5,9	0,002±0,002
SB6 A	0	0,1±0,1	0,04±0,02	0,002±0,002	0,2±0,1	0,1±0,1	0,01±0,01
SB6 B	70	3±0,2	0,8±0,1	0,01±0,01	7±7	5,1±8,2	0,01±0,01
SB6 C	280	129±5	54±51	0,03±0,06	30±3	19±14	0,003±0,003
SB6 D	630	411±13	340±112	0,1±0,02	120±4	23±38	n.n.

Die Summe der methylierten Spezies zeigte dabei nach der ersten Inkubationswoche in Probe SB6 mit steigender Konzentrationen von Arsen in der Lösungsphase einen Anstieg (Tabelle 4-19). In Probe SB5 war kein solcher Zusammenhang zu erkennen, allerdings zeigten hier die Gesamt-As-Konzentrationen in der Lösungsphase zwischen den einzelnen Behandlungen geringere Abstufungen. Nach der zweiten Inkubationswoche wurden in beiden Proben mit As-Zugabe vergleichbare oder geringere Konzentrationen methylierter Spezies gefunden als nach der ersten Inkubationswoche (Tabelle 4-19).

Die anfänglich in den Bodenextrakten gemessenen Konzentrationen methylierter Spezies von $0,012\pm0,001$ mg/kg für Probe SB5 und $0,003\pm0,001$ mg/kg in Probe SB6 wurde nach siebentägiger Inkubation in je drei von vier Behandlungen erreicht, nach der zweiten Inkubationswoche in Probe SB5 in den Behandlungen A und B, sowie in Probe SB6 bei Behandlung A-C (Tabelle 4-19).

4.8.2 Vorkommen und Entwicklung der As-Spezies in der Bodenlösung

Die zugegebene As-Lösung enthielt 99,5% As(III), der Rest war As(V). Die beiden anorganischen Spezies blieben die häufigsten Spezies in der Lösung, ihre Konzentrationen variieren allerdings stark zwischen den Parallelproben (Tabelle 4-20). Das Verhältnis der beiden Spezies zeigte keinen Zusammenhang mit der Gesamt-As-Konzentration in der Lösung.

Tabelle 4-20: Konzentrationen der As-Spezies in µg/g von Proben mit verschiedenen Behandlungen (A-D) vor der Inkubation sowie nach einer und zwei Wochen Inkubation mit anschließender Extraktion, Standardabweichung für *n=12 bzw n= 3, n.n.-nicht nachweisbar.

	Ursprüngliche Konz. in den Proben*	Nach einer Inkubations- woche	Nach zweiter Inkubations- woche		Ursprüngliche Konz. in den Proben*	Nach einer Inkubations- woche	Nach zweiter Inkubations- woche
As(III)				As (III)			
SB5A	0.3±0.2	0.5±0.5	0.9±0.5	SB6A	0.1±0.1	0.02±0.01	0.04±0.04
SB5B		0.1±0.2	1.5±2.4	SB6B		0.01±0.01	4±7
SB5C		0.01±0.01	4±7	SB6C		31±31	11 ±7
SB5D		26 ±8	6±4	SB6D		238±73	21±34
As (V)				As(V)			
SB5A	0.05±0.02	0.04±0.03	0.1±0.1	SB6A	0.1±0.1	0.02±0.01	0.03±0.02
SB5B		0.4±0.4	0.3±0.2	SB6B		0.8±0.1	0.7±0.8
SB5C		1.2±1.7	0.6±1.0	SB6C		23±20	3±3
SB5D		32 ±7	0.7±0.4	SB6D		102±41	0.2±0.3
MMA(V)				MMA(V)			
SB5A	0.001±0	n.n.	n.n.	SB6A	0.001±0.001	n.n.	0.001±0.001
SB5B		0.004±0.001	n.n.	SB6B		0.01±0.001	0.002±0.002
SB5C		0.01±0.01	0.001±0.001	SB6C		n.n.	0.003±0.003
SB5D		0.04±0.02	0.002±0.002	SB6D		0.11±0.02	n.n.
DMA(V)				DMA(V)			
SB5A	0.004±0.001	0.02±0.002	0.02±0.001	SB6A	0.001±0.001	0.001±0.001	n.n.
SB5B		0.01±0.01	0.02±0.02	SB6B		0.002±0.004	0.01±0.01
SB5C		n.n.	0.01±0.01	SB6C		n.n.	n.n.
SB5D		n.n.	n.n.	SB6D		n.n.	n.n.
TMAO				TMAO			
SB5A	0.002±0	0.007±0.003	0.007±0.004	SB6A	n.n.	n.n.	n.n.
SB5B		0.003±0.005	0.01±0.01	SB6B		n.n.	0.001±0.002
SB5C		n.n.	0.002±0.003	SB6C		n.n.	n.n.
SB5D		n.n.	n.n.	SB6D		n.n.	n.n.
AsB				AsB			
SB5A	0.005±0.001	0.001±0.001	n.n.	SB6A	0.001±0.002	0.001±0.001	0.002±0.002
SB5B		0.003±0.005	n.n.	SB6B		n.n.	0.002±0.002
SB5C		n.n.	0.003±0.004	SB6C		0.03±0.06	n.n.
SB5D		n.n.	n.n.	SB6D		n.n.	n.n.

Nach der Zugabe der As(III)-Lösung wurde ein großer Teil des in der Lösung verbliebenen As(III) oxidiert, so dass As(V) zum Teil mehr als 50% der Summe der Spezies einnahm. Bis zur dritten Probenahme, nach der zweiten Inkubationswoche, nahm der Anteil von As(III) am Gesamt-As wieder deutlich zu.

In beiden untersuchten Proben (SB5 und SB6) wurde in allen Behandlungen wenigstens eine der methylierten Spezies gefunden, wenn auch in geringen Konzentrationen (max 0,11 µg/g). Es konnten Methylarsonsäure (MMA(V)), Dimethylarsinsäure (DMA(V)) und Trimethylarsinoxid (TMAO) nachgewiesen werden, welche durch einen fortschreitenden Methylierungsprozess anorganischen As gebildet werden (Challenger 1945; Cullen & Reimer 1989). Es wurde aber auch Arsenobetain (AsB) gefunden. Arsenocholin (AsC) konnte in den Bodenextrakten nicht nachgewiesen werden. Das Tetramethylarsoniumion (TETRA) wurde vor der Inkubation in einer einzigen Probe, mit einer Konzentration von 0,003 µg/g, nachgewiesen.

In Proben mit der höchsten As-Zugabe (Behandlung D) konnte nur MMA (V) nachgewiesen werden. Probe SB5 enthielt 0,04 µg/g und Probe SB6 0,1 µg/g, entsprechend 0,3 bzw. 0,7% der Summe der Spezies. Diese beiden Werte sind gleichzeitig die höchsten gemessenen Konzentrationen einer methylierten As-Spezies im gesamten Versuch. Nach einer weiteren Woche Inkubation mit anschließender Extraktion konnten in Probe SB6 allerdings keine methylierten Spezies mehr nachgewiesen werden.

DMA(V), TMAO und AsB wurden nur in Behandlungen A-C nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen an DMA(V) wurden in Proben mit geringen As-Konzentrationen gefunden. Die höchsten Konzentrationen an TMAO in Probe SB5 wurden nach der dritten Extraktion gemessen. In Probe SB6 wurde TMAO nur nach der dritten Extraktion in Behandlung B erfasst. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei wiederum in Proben mit geringen As-Konzentrationen gefunden. Die Konzentrationen von AsB in den Lösungen zeigten kein klares Muster.

Bezieht man die in Tabelle 4-20 dargestellten Summen methylierter Spezies auf den Zeitraum, der für die Methylierung zu Verfügung stand, ergeben sich für die Summe der methylierten Spezies Produktionsraten von 0,3- 5,7 µg kg⁻¹d⁻¹ für Probe SB5 und 0- 14,3 µg kg⁻¹d⁻¹ für Probe SB6. Dabei lagen die Produktionsraten in der ersten Woche nach der As-Zugabe über denen der zweiten Woche.

4.8.3 pH-Werte und Redoxverhältnisse

Die Zugabe von As zu den Torfproben führte zu einer signifikanten Differenz der pH-Werte in den verschiedenen Behandlungen (bis zu 1,2 pH-Einheiten). Die pH-Werte in beiden Proben sanken durch die As-Zugabe stark ab. Über den Inkubationszeitraum kann man aber in allen Proben einen pH-Anstieg beobachten (Abbildung 4-12).

Dabei war der pH-Anstieg in Probe SB5 im Bereich von 0,5 und 0,8 pH-Einheiten stärker als in Probe SB6 im Bereich von 0,2-0,4 pH-Einheiten.

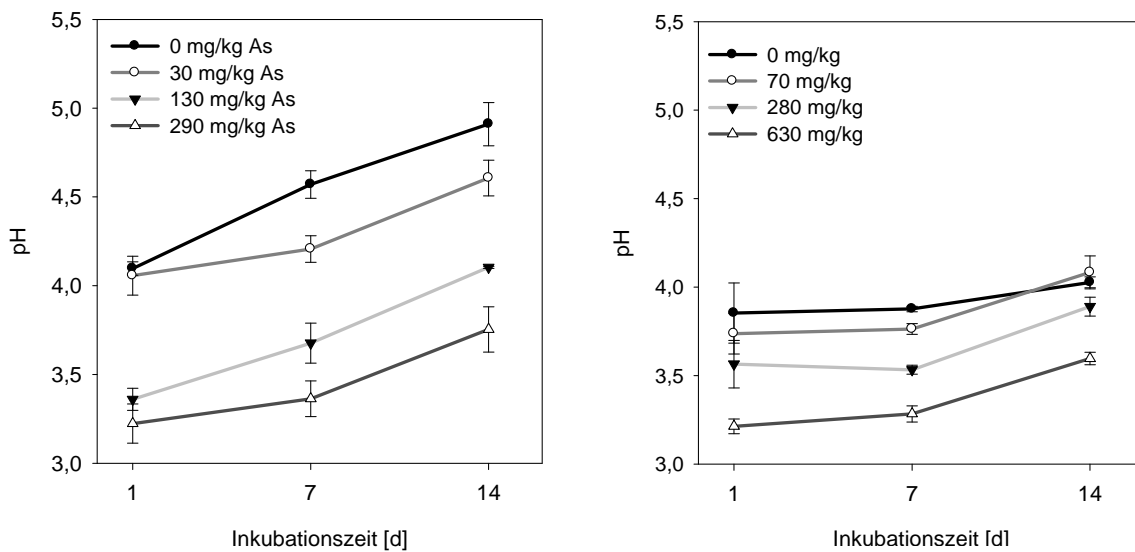


Abbildung 4-12: Entwicklung der pH-Werte in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 14 Tagen.

Die Redoxpotentiale beider Proben lagen während des gesamten Versuches im positiven Bereich. Die Zugabe von As führte auch zu veränderten Redoxverhältnissen. Dabei zeigten die Proben SB5 und SB6 verschiedene Trends. Allgemein sanken die Potentiale in Proben mit geringen As-Konzentrationen im Versuchsverlauf stärker als bei den Behandlungen C und D mit höheren As-Zugaben. Die Proben ohne As-Zugabe wiesen die niedrigsten Redoxpotentiale auf.

Die initialen Redoxwerte beider Proben lagen für Probe SB5 zwischen 408 und 397 mV und Probe SB6 zwischen 420 und 433 mV (Abbildung 4-13). Dieser pH-Bereich (>330) impliziert ein mögliches Vorhandensein von O₂ in den Torfproben.

In den Proben SB5 A und B sanken die Redoxpotentiale nach zwei Wochen auf <50 mV und < 200 mV, Behandlungen C und D blieben oberhalb der 300 mV. In den Proben SB6 A und B sanken die Redoxwerte unter den Initialwert, blieben aber oberhalb von 250 mV, die Behandlungen C und D bleiben oberhalb 350 mV (Abbildung 4-13).

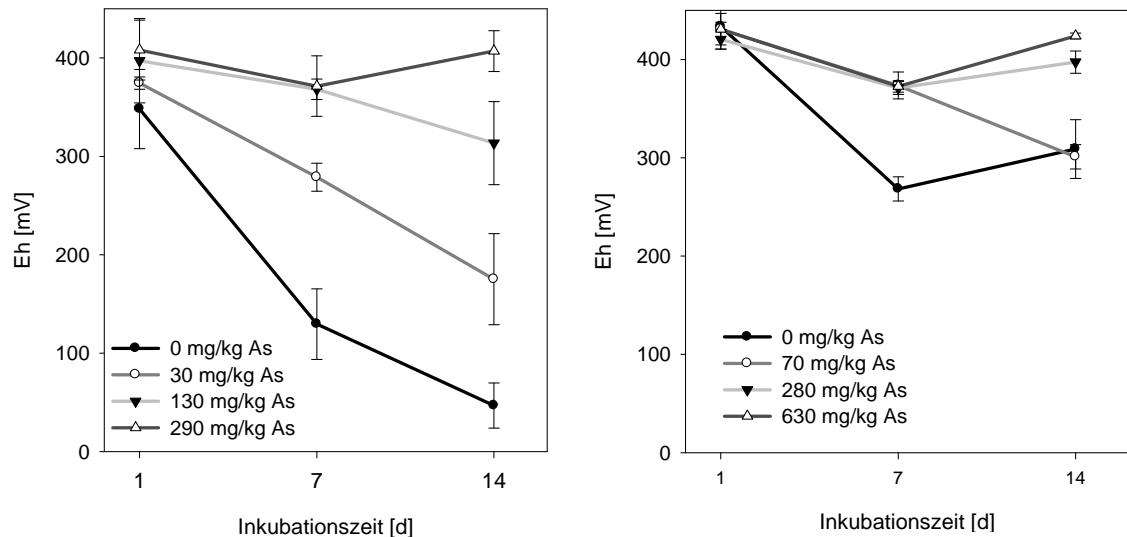


Abbildung 4-13: Entwicklung des Redoxpotentials in den Probe SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 14 Tagen.

4.8.4 Statistische Analyse der Einflussgrößen As-Konzentration, pH-Wert, Redoxpotential sowie Beprobungstiefe

Zur Abschätzung des Zusammenhangs von As-Konzentration, As-Zugabe, pH-Wert, Redoxpotential sowie Beprobungstiefe mit der Netto-As-Methylierung wurde mittels Regressionsanalyse verschiedene Regressionskoeffizienten (Θ) ermittelt. Die Höhe der einzelnen Θ -Werte ist in Anhang A8-6 einzusehen. Die Stärke des Zusammenhangs drückt sich in den dargestellten Diagrammen in der Stärke der Steigung aus.

Es zeigte sich, dass die Beprobungstiefe der Proben einen Einfluss auf die Bildung von MMA und AsB sowie einen sehr geringeren Einfluss auf die Bildung von DMA und TMAO in der ersten Inkubationswoche hat (Abbildung 4-14). Der negative Θ -Wert für MMA bedeutet dabei, dass die Lage in Oberflächennähe die Bildung von MMA begünstigt. Für AsB verhält es sich umgekehrt. In der zweiten Inkubationswoche ist für alle Proben ein geringer bis kein Einfluss der Beprobungstiefe mehr erkennbar.

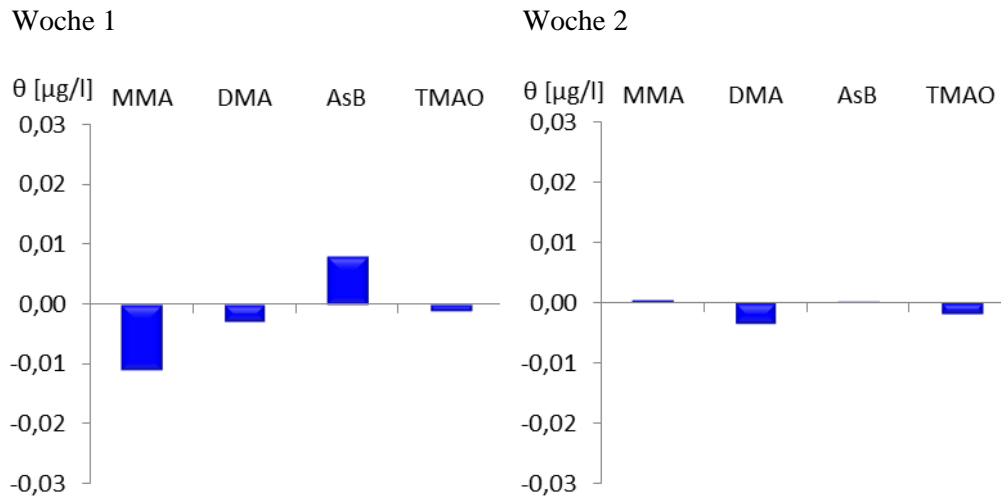


Abbildung 4-14: Einfluss der Beprobungstiefe auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.

Der Zusammenhang der As-Konzentration und auch der As-Zugabe (nicht dargestellt) mit der Methylierung zeigt dabei bezüglich der Bildung von MMA für die erste Woche einen deutlichen Zusammenhang (Abbildung 4-15). Das impliziert, dass eine erhöhte As-Konzentration in der Lösung die Netto-Produktion von MMA verstärkt hat. In der zweiten Woche der Inkubation, mit einer deutlich geringeren Spanne der As-Konzentrationen in den verschiedenen Behandlungen, zeigt sich der Zusammenhang nicht mehr.

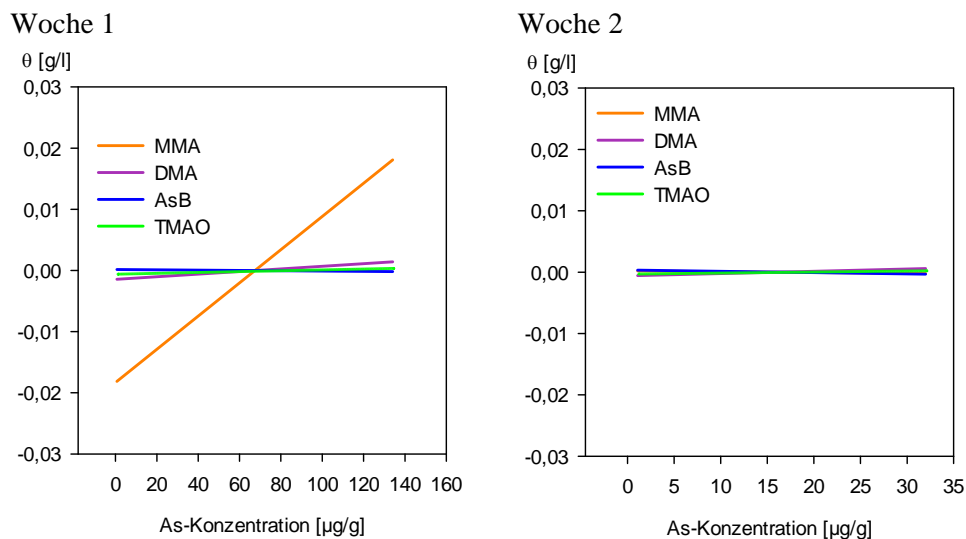


Abbildung 4-15: Einfluss der As-Konzentration auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.

Für den pH-Wert zeigt sich ein Zusammenhang der Produktion von DMA, sowohl in der ersten, als auch in der zweiten Woche der Untersuchung. Das bedeutet, dass im Bereich der

Versuchs-pH-Werte (3,2-4,9) ein höherer pH-Wert die Bildung von DMA deutlich positiv zu beeinflussen scheint.

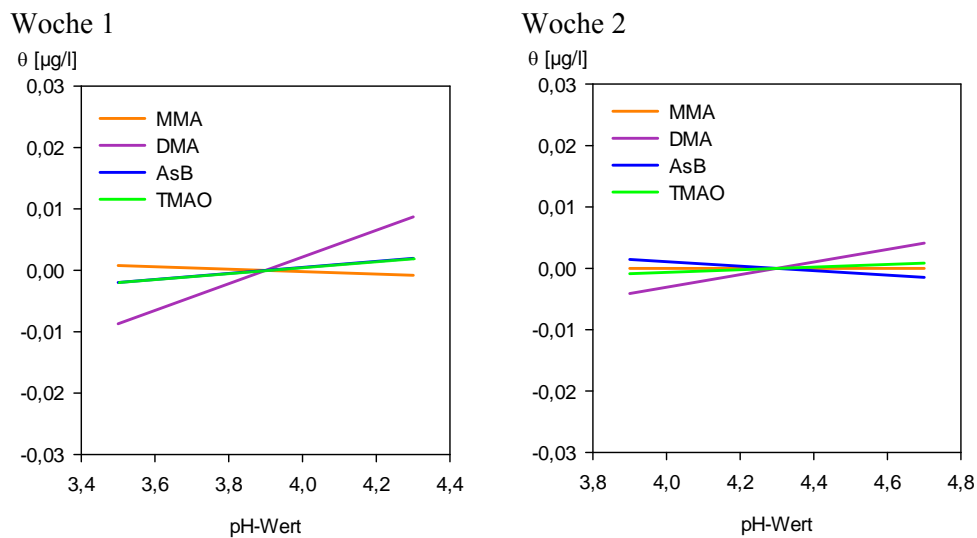


Abbildung 4-16: Einfluss des pH-Wertes auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.

Die Θ -Werte der einzelnen Proben für das Redoxpotential waren sehr gering (10^{-5} - 10^{-6}) (Anhang A8-6), so dass im untersuchten Wertebereich der Redoxpotentiale kein markanter Zusammenhang mit den verschiedenen Netto-Produktionsraten methylierten As-Spezies ermittelt wurde.

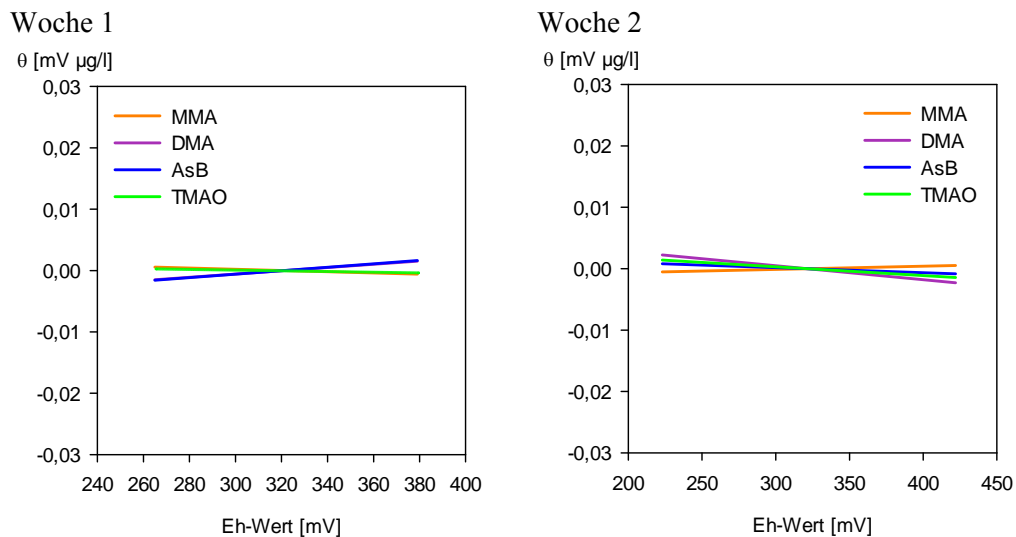


Abbildung 4-17: Einfluss des Redoxpotentials auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.

4.8.5 Entwicklung der CO₂- und CH₄-Konzentration während der Inkubation bei verschiedenen As-Konzentrationen

Die CO₂-Konzentrationen in den Gasphasen der Probenflaschen stiegen über den Versuchszeitraum an. Nach sieben Tagen wies Probe SB5 die höchsten CO₂-Konzentrationen bei niedrigen As-Konzentrationen auf (Behandlung A und B), nach 17 Tagen lagen allerdings die Konzentrationen der Proben mit Behandlung C und D deutlich darüber. Auch in Probe SB6 stieg die CO₂-Produktion in den Proben mit hohen As-Konzentrationen schneller als bei geringen (Abbildung 4-18).

In Probe SB5 waren die CO₂-Produktionsraten innerhalb der ersten sieben Tage in den Proben ohne oder mit geringer As-Zugabe (Behandlung B) mit 0,14-0,16 mg g⁻¹d⁻¹ CO₂ höher als die der Proben mit höheren As-Konzentrationen (Behandlung C und D) mit 0,05-0,07 mg g⁻¹d⁻¹. In den letzten zehn Tagen der Behandlung waren die CO₂-Produktionsraten in den Proben mit den höchsten As-Konzentrationen mit 0,2 mg g⁻¹d⁻¹ deutlich höher als in den restlichen Proben ohne oder mit geringer As-Zugabe mit 0,10-0,12 mg g⁻¹d⁻¹. Probe SB6 zeigte zum ersten Messzeitpunkt keinen deutlichen Trend, ab Tag sieben allerdings einen deutlichen Anstieg in der CO₂-Produktion der Proben, je mehr As zu den Proben zugegeben worden war (Abbildung 4-18).

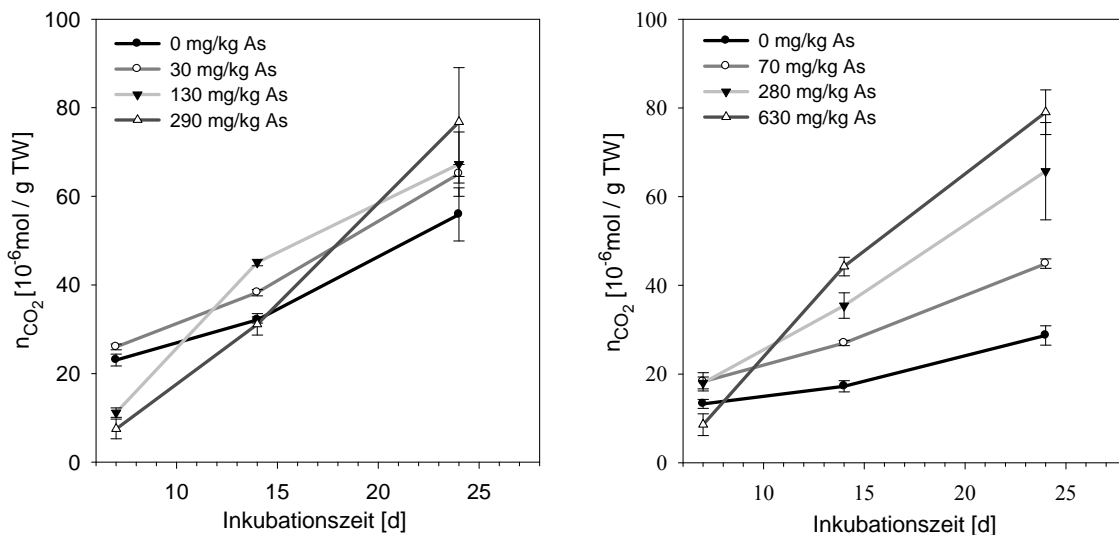


Abbildung 4-18: Kumulierte CO₂-Produktion (n) in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 24 Tagen.

CH₄ wurde in der Gasphase aller Proben nachgewiesen, ein signifikanter Anstieg fand nur in den Proben SB5 A und B statt. Die maximal produzierten Mengen CH₄ in der Gasphase lagen bei $5,7 \cdot 10^{-6}$ mol/g in Behandlung A und $1,5 \cdot 10^{-6}$ mol/g in Behandlung B (Abbildung 4-19).

Die aus den Absolutgehalten ermittelten höchsten Produktionsraten, innerhalb der letzten zehn Tage, betrugen entsprechend 8,7 und 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}\text{d}^{-1}$. Die maximal produzierte Menge in Probe SB6 wurde bei Behandlung A mit $4,4 \cdot 10^{-8}$ mol/g gefunden. In dieser Probe fand die höchste Produktion ebenso in der letzten Messperiode statt und lag bei 0,06 $\mu\text{g g}^{-1}\text{d}^{-1}$.

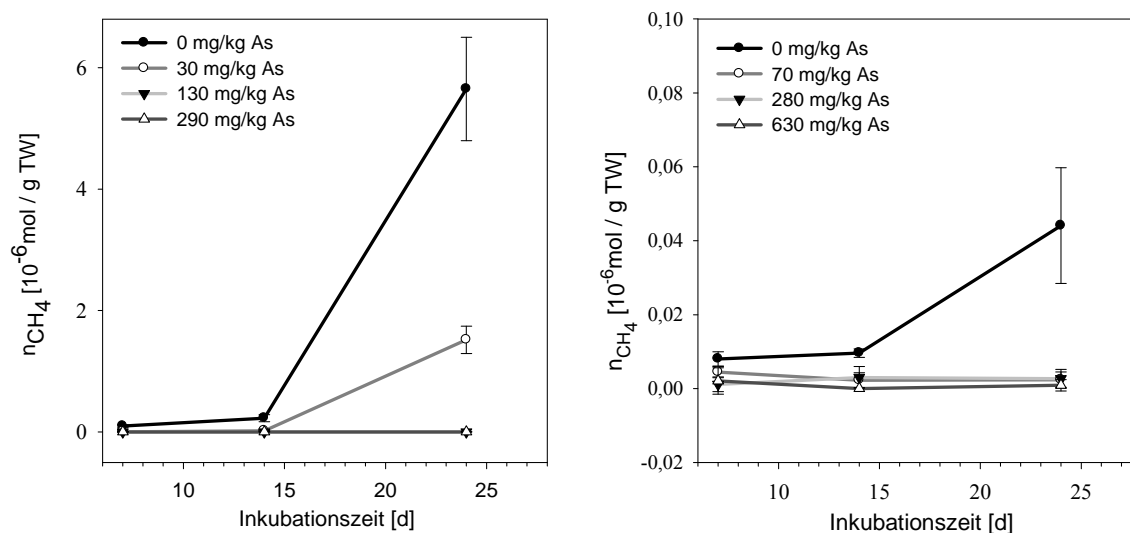


Abbildung 4-19: Kumulierte CH_4 -Produktion in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben innerhalb von 24 Tagen (Man beachte die verschiedenen Y-Skalen).

4.8.6 Produktion volatiler As-Spezies

In den Gasphasen über den untersuchten Parallelproben der Probe SB8 wurden vier verschiedene volatile As-Spezies nachgewiesen. Dabei lag Arsin stets in der höchsten Konzentration vor, gefolgt von TMA(III) und MMA(III). DMA(III) wurde erst nach der dreiwöchigen Inkubation nachgewiesen; es fand sich in allen drei Parallelproben, die mit As versetzt worden waren (Tabelle 4-21).

Tabelle 4-21: Netto-Emissionen von Arsin, MMA(III), DMA(III) und TMA von Torfproben, mit und ohne Zugabe von 250 μg As, nach verschiedenen Inkubationszeiten; Mittelwerte und Standardabweichungen.

Inkubationszeit [d]	Arsin		MMA(III)		DMA(III)		TMA	
	[$\mu\text{g/kg}$]		[$\mu\text{g/kg}$]		[$\mu\text{g/kg}$]		[$\mu\text{g/kg}$]	
	Torf	Torf + As	Torf	Torf + As	Torf	Torf + As	Torf	Torf + As
8*	0.04±0.00	0.09±0.02	0.006±0.002	0.002±0.00	<	<	0.009±0.001	0.007±0.000
7	0.05±0.02	0.38±0.08	<	0.006±0.00	<	<	0.002±0.002	0.011±0.003
21	0.26±0.04	2.18±0.14	0.013±0.001	0.837±0.16	<	0.004±0.001	0.035±0.005	0.193±0.055

*davon bei Torf +As nur 1 Tag mit zusätzlichem As

Die Produktion volatilen As stieg mit der Zeit an (Tabelle 4-22), wobei sie in den Proben mit zusätzlicher As-Zugabe signifikant höher war als in den natürlich belassenen Proben.

Aus den ermittelten Netto-Emissionen der vier As-Spezies ergaben sich tägliche Produktionsraten von $7 \cdot 10^{-3}$ - $0,15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ bzw. $2,7$ - $56 \mu\text{g kg}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Tabelle 4-22: Summe der Netto-Emissionen von Arsin, MMA(III), DMA(III) und TMAs, mit und ohne Zugabe von $250 \mu\text{g As}$, nach verschiedenen Inkubationszeiten ($n=3$).

Inkubationszeit nach Gasaustausch im Headspace [d]	Σ volatile Spezies [$\mu\text{g/kg}$]	
	Torf	Torf + As
8*	0.06 ± 0.00	0.10 ± 0.02
7	0.05 ± 0.02	0.40 ± 0.08
21	0.31 ± 0.04	3.21 ± 0.08

*davon bei Torf + As nur 1 Tag mit zusätzlichem As

Die Lösungsphasen der untersuchten Proben wurden fünf Tage nach der letzten Gasprobenahme auf As(III), MMA(V), DMA(V) und As(V) untersucht. In den Proben ohne As-Zugabe war As(III) mit 67%, MMA mit 8% sowie As(V) mit 24% vorhanden. In Summe ergaben die vier Spezies eine Lösungskonzentration von $10 \mu\text{g/l}$. An den Proben mit zusätzlichem As waren am Ende des Versuches etwa 92% des zugegebenen As sorbiert. In der Lösungsphase nahm As(III) 85%, MMA(V) 1% und As(V) 14% des As ein.

Die Konzentration von MMA(V) betrug in den Proben ohne Zugabe von As $0,02 \mu\text{g/g Torf}$, in den Proben mit As $0,06 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ (Tabelle 4-23). Die pH-Werte der Bodenlösungen lagen nach der Untersuchung bei 5,16.

Tabelle 4-23 Mittlere Konzentrationen verschiedener As-Spezies in der Lösungsphase am Ende des Versuches und Standardabweichungen.

	As(III) $\mu\text{g/l}$	DMA $\mu\text{g/l}$	MMA $\mu\text{g/l}$	As(V) $\mu\text{g/l}$	Summe Spezies $\mu\text{g/l}$
Torf	$6,4 \pm 0,3$	<	$0,8 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,2$
Torf + As	416 ± 149	<	$3,3 \pm 1,5$	71 ± 43	490 ± 186

4.9 Diskussion der Methylierungsversuche

Im vorliegenden Versuch wurden vier methylierte Spezies in den Lösungen der Torfproben nachgewiesen, MMA(V), DMA(V), TMAO und Arsenobetain. Wie auch in vorangegangenen Studien (z.B. Huang & Matzner 2006) war auch in dieser Studie MMA die Spezies, von welcher die höchsten Konzentrationen ermittelt wurden. TMAO und AsB wurden in einigen Proben erst bei den letzten Probenahmen gemessen. Das impliziert, dass sich diese Spezies während der Inkubation gebildet haben oder zumindest erst bei der dritten Extraktion freigesetzt wurden.

Die Parallelproben der einzelnen Behandlungen zeigten große Konzentrationsunterschiede. Diese lassen auf eine starke Variabilität der mikrobiellen Aktivität in den Parallelproben schließen, was wiederum auf eine kleinräumige Variabilität in dem Torfboden schließen lässt. Die statistische Auswertung der As-Spezies deutet darauf hin, dass die Herkunft der Probe, speziell die Beprobungstiefe, einen Einfluss auf die Bildung von MMA und AsB hatte. Dabei scheint oberflächennaher Torf eine höhere Bildungsrate von MMA zu haben. AsB hingegen würde eher in tieferen Schichten freigesetzt. Die Tiefe an sich ist aber nicht der eigentliche Einflussfaktor sondern die damit verbundenen Probeneigenschaften. Das könnten z.B. Unterschiede bezüglich der Mikroorganismenpopulationen oder der Torfzusammensetzung sein.

Die Konzentrationen aller methylierten Spezies nahmen - trotz zum Teil sehr hoher As-Zugaben - nur einen geringen Anteil an dem Gesamt-As ein. Der höchste Anteil wurde in Probe SB5 mit Behandlung B gefunden, er betrug 1,5%. Damit können vorangegangene Beobachtungen von Huang & Matzner (2006) im Schlöppnerbrunnen I nicht bestätigt werden, bei denen gelöste As-Spezies vorrangig in organischer Form vorlagen.

Auch Turpeinen et al. (1999) ermittelten eine sehr geringe Methylierung im Vergleich zum vorhandenen As(V) und vermuteten, dass zu geringe Lösungskonzentrationen, geringe pH-Werte oder die Demethylierung ursächlich für die geringen Konzentrationen methylierter Spezies seien. Auf diese und weitere möglichen Ursachen für die geringen Methylierungsraten in diesem Versuch wird im Folgenden genauer eingegangen.

4.9.1 Arsenverfügbarkeit

Der Gehalt methylierter As-Spezies war in verschiedenen Studien mit dem des Gesamt-As korreliert (z.B. Huang & Matzner 2007b; Huang & Matzner 2007c). Die As-Methylierung als strikt biologischer Prozess ist dabei unter anderem von der Bioverfügbarkeit des As abhängig. As wird in Böden in der Regel relativ schnell sorbiert, so wurden auch im vorliegenden

Versuch bis zu 84% des zugegebenen As sorbiert, welches dann nicht mehr bioverfügbar war. Die Summe verbliebener As-Spezies in der Lösung betrug zwischen 0,04 und 340 µg/g in Probe SB6 entsprechend 1-5777 µg/l, was eine beträchtliche Spanne darstellt. Innerhalb dieser Spanne konnten für Probe SB6 nach der ersten Inkubationswoche steigende Methylierungsraten bei steigender As-Konzentration in der Lösung nachgewiesen werden, wobei MMA(V) und AsB die dominierenden As-Spezies bildeten. Die Spanne für die Summe der gelösten Spezies lag nach der zweiten Inkubationswoche in Probe SB5 bei 0,5-1,2 µg/g in Behandlung A-C und bis zu 59 µg/g in Behandlung D sowie in Probe SB6 bei 18-42 µg/l in Behandlung A-C und 2071 µg/l in Behandlung D, sie war also zumindest für die Behandlungen A-C wesentlich kleiner als die der Probe SB6 nach der ersten Inkubationswoche. Dementsprechend weist auch die statistische Analyse der Speziierungsdaten nur auf einen Zusammenhang der As-Konzentrationen mit der Bildung von MMA hin (siehe Abbildung 4-15). Für die Bildung von DMA, AsB und TMAO konnte kein Einfluss ermittelt werden. Dasselbe gilt für die zugegebene As-Menge zu den Proben (nicht dargestellt).

Die Konzentration des Gesamt-As lag zum Teil deutlich höher als die ermittelte Summe der sechs detektierten Spezies. Der Unterschied der Gesamt-As-Konzentrationen zur Summe der As-Spezies ist wahrscheinlich durch Kolloidbildung verursacht (siehe Anhang B1). Durch die verschiedenen verwendeten Filtergrößen kam es daher zur Zurückhaltung von As-Kolloiden. Außerdem kann kolloidal gebundenes As zwar mittels ICP-OES erfasst werden, nicht aber mittels HPLC, welche nur spezifische gelöste Spezies detektiert. Möglicherweise haben sich auch weitere As-Spezies in der Lösung gebildet, welche nicht mit der HPLC erfasst wurden. Kolloidal gebundenes As ist für Mikroorganismen wahrscheinlich nicht verfügbar.

4.9.2 Einfluss von pH-Wert und Redoxpotential auf die Biomethylierung

Redoxverhältnisse und pH-Werte können einen signifikanten Einfluss auf die Methylierungsraten von Mikroorganismen nehmen (Carbonell-Barrachina et al. 1999). Eine genaue Eingrenzung für verschiedene Böden gibt es aber bisher nicht, da eine Vielzahl von Mikroorganismen in der Lage ist, As zu methylieren, die Gemeinschaften aber von Boden zu Boden variieren können, zumal mikrobielle Gesellschaften von den Bodeneigenschaften und auch vom Pflanzenbewuchs abhängig sind (Wieland et al. 2001; Fierer et al. 2003; Jaatinen et al. 2007). Neben der Bioverfügbarkeit von As und den Bodenverhältnissen ist wahrscheinlich auch die Aktivität bzw. die Zusammensetzung der Mikroorganismengesellschaft entscheidend für die Methylierungsraten in Böden (z.B. Frankenberger 2002; Feng et al. 2005; Duester et

al. 2005). Die Aktivität wird wiederum von den oben genannten Faktoren, wie pH-Wert und Redoxpotential beeinflusst.

Bekannt ist, dass Biomethylierung unter aeroben und anaeroben Bedingungen vorkommt (Reimer & Thompson 1988; Sohrin et al. 1997; Turpeinen et al. 2002).

Die Mikroorganismengemeinschaft des Niedermoors Schlöppnerbrunnen wurde bereits einige Male auf verschiedene Gesellschaften untersucht (Hamberger 2009; Palmer et al. 2010; Hunger et al. 2011; Wüst et al. 2009). Von den im Schlöppnerbrunnen gefundenen Mikroorganismen sind *Methanobacterium formicicum*, *Methanosarcina barkeri* und *Clostridia* spp. in der Lage, As zu methylierenden (Blum 2008; Paez-Espino et al. 2009), sowie *Pseudomonadaceae* (*Pseudomans* spp.) und *Thiobacillus* spp. As zu oxidieren (Paul et al. 2008; Blum 2008; Paez-Espino et al. 2009).

Das pH-Optimum der genannten As-methylierenden Mikroorganismen liegt im neutralen pH-Bereich ab einem Wert von 6,5 (Ferry 1994; Wall et al. 2008; Whitman 2009), außerdem handelt es sich um strikt anaerobe Mikroorganismen (Satyanarayana & Johri 2005; Sigel et al. 2010; Gerritse & Gottschal 1993). Möglicherweise sind unter den Bedingungen dieses Versuches vor allem Pilze für die Methylierung des As verantwortlich, denn für die drei genannten Prokaryoten waren die Bedingungen (oxische Verhältnisse und niedrige pH-Werte) ungünstig. Es wird angenommen, dass Hefen unter oxischen Bedingungen eine signifikante Rolle bei der As-Methylierung spielen und Bakterien vor allem unter anoxischen Bedingungen (Bentley & Chasteen 2002). Möglicherweise können Pilze anorganisches As eher unter sauren Bedingungen methylieren. Der optimale pH-Wert von *Candida humicola* für die Methylierung von Arsenat (0,1% im Medium) liegt beispielsweise mit einem pH-Wert von 5 deutlich niedriger als der von bekannten Bakterien. Bei pH 6 und 7 wurde keine Methylierung festgestellt (Cox & Alexander 1973a; Cox & Alexander 1973b). Es wird angenommen, dass Pilze eine dominante Rolle für die Zersetzungsprozesse in Mooren spielen (Hamberger 2009), möglicherweise also auch für die Methylierungsprozesse von As.

Allgemein wurde bereits eine Vielzahl von mikrobiellen Gesellschaften in Moorböden nachgewiesen (Thormann 2006a; Artz et al. 2007; Latiffah et al. 2010; Preston et al. 2012). Über das Vorkommen von methylierender Pilzgemeinschaften im Schlöppnerbrunnen ist derzeit allerdings keine Veröffentlichung bekannt.

Turpeinen et al. (1999) vermuten, dass niedrige pH-Werte zu verringerten Methylierungsraten führen, möglicherweise auf Grund eines geringeren Nährstoffangebotes.

In vorliegenden Versuch zeigte vor allem Probe SB5 eine starke Differenzierung der pH-Werte, wobei die niedrigsten pH-Werte in den Proben mit den höchsten As-Lösungskonzentrationen auftraten (Abbildung 4-12). Wenn die As-Methylierung tatsächlich

durch geringe pH-Werte reduziert wird, könnte das erklären, warum die As-Lösungskonzentration einen so geringen Einfluss auf die Netto-As-Methylierungsraten hatte, da diese beiden Einflussgrößen gegenläufig waren. Probe SB6, welche im Vergleich zu Probe SB5 geringere pH-Unterschiede zwischen den einzelnen Behandlungen und auch im Verlauf des Versuches aufwies, sollte also stärker von den As-Konzentrationen der Lösungen beeinflusst sein, was sich aber nur nach der zweiten Extraktion zeigte.

Nach der statistischen Analyse scheint der pH-Wert in diesem Versuch vor allem mit der Bildung von DMA im Zusammenhang zu stehen, wobei höhere pH-Werte zu einer höheren Bildung von DMA führen. Die Redoxwerte scheinen auf die Bildung von methylierten Spezies im vorliegenden Versuch keinen Einfluss zu haben. Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich darin begründet, dass die vorliegenden Redoxverhältnisse keiner strikten Trennung zwischen aeroben und anaeroben Milieu entsprechen, welche für eine genauere Aussage wünschenswert wäre.

Die unterschiedlichen Wirkungen der Umweltfaktoren auf die Bildung der verschiedenen methylierten As-Spezies legt die Vermutung nahe, dass sie möglicherweise von verschiedenen Mikroorganismen gebildet wurden.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass sich die Bodenbedingungen in diesem Versuch mit zunehmender As-Menge, die zu den Proben gegeben wurde, veränderten. Für eine bessere Interpretation der Methylierungsraten wäre es wünschenswert, wenn das zugegebene As nur geringen oder gar keinen Einfluss auf das pH- und Redoxregime des untersuchten Boden hätte.

4.9.3 Demethylierung

Ein weiterer Grund für geringe Konzentrationen methylierter Spezies in der Bodenlösung können Demethylierungsprozesse sein, da methylierte Spezies durch verschiedene Bakterien wieder in anorganische Spezies umgewandelt werden können (Sohrin et al. 1997).

Da die Demethylierung entgegengesetzt dem Challenger-Mechanismus ablaufen kann (Feng et al. 2005; Huang et al. 2007; Yoshinaga et al. 2011), ist es möglich, dass zuvor methylierte Spezies wieder in As(V) umgewandelt werden. Es ist bekannt, dass Arsenobetain unter anderem zu DMA(V) zersetzt werden kann (Huang & Matzner 2006), dieses könnte weiter zu MMA(V) und As(V) demethyliert werden.

Die in Laborversuchen ermittelten Halbwertszeiten von 1-8 Tagen für DMA und 0,4 Tage für Arsenobetain (Huang et al. 2007) sind in jedem Fall kurz genug, um einer Ansammlung von methylierten Spezies entgegenzuwirken.

Da keine Kenntnisse über die Mikroorganismen in den untersuchten Proben vorhanden sind, kann man nicht abschätzen, welche Methylierungsschritte von bestimmten Mikroorganismengruppen durchgeführt werden könnten. Möglicherweise sind dafür Vergesellschaftungen von Mikroorganismen nötig wie Yoshinaga et al. (2011) zeigen konnten.

Für eine genauere Aussage zur Demethylierung in den vorhandenen Proben wären weitere Experimente nötig. Daher kann man nicht abschätzen, welche Rolle die Demethylierung für die vorhandene Konzentration von methylierten As-Spezies im Torf spielt.

4.9.4 Produktion von CO₂ und CH₄

Betrachtet man die CO₂-Konzentrationen in den Proben während der Inkubation, kann man auf eine anfängliche Hemmung in den Proben mit höheren As-Zugaben schließen, da die CO₂-Konzentrationen dieser Behandlungen in Probe SB5 deutlich unter denen mit geringer oder keiner As-Zugabe liegen. Die CO₂-Konzentrationen in den Behandlungen C und D beider Proben überstiegen aber zum Ende des Versuches die der Behandlungen A und B, vermutlich aufgrund zunehmender oxidischer Verhältnisse in den Proben mit höheren As-Zugaben.

Auch die Methanogenese scheint durch die Zugabe des As gehemmt zu sein. Die Bildung von Methan konnte nur in den Proben SB5A, SB5B und SB6A gemessen werden, auch wenn in diesen Proben die Redoxwerte im Vergleich zu den Literaturwerten relativ hoch lagen. Die Methanogenese startet bei Redoxwerten von -120 bis -150 mV (Masscheleyn et al. 1993). Es wurde jedoch schon Methanogenese bei positiven Redoxverhältnissen gemessen (Peters & Conrad 1996). Wahrscheinlich wird die Methanogenese nicht durch die Summe der Redoxwerte initiiert, welche mit der Redox-Elektrode gemessen wird, sondern durch spezifische redoxaktive Substanzen, z.B. das Verhältnis von Fe²⁺/Fe³⁺ (Peters & Conrad 1996).

Auf jeden Fall wird deutlich, dass die As-Zugabe oder dadurch initiierte pH-Wert- und Redoxveränderung die mikrobielle Gesellschaft beeinflussten und die mikrobielle Gemeinschaft der Methanogenen hemmten.

4.9.5 Vergleich mit anderen Studien

In einem Mesokosmenversuch mit Torf aus dem Niedermoor Schlöppnerbrunnen II wurde DMA nur unter dauerhaft anoxischen Bedingungen, bei pH-Werten von 4-6, freigesetzt, nach Sauerstoffzufuhr konnten keine methylierten As-Spezies mehr gefunden werden (Blodau et al. 2008); die Autoren fanden bis zu 12 µg/l DMA in den Lösungen.

Diese Ergebnisse bestätigen die Theorie, dass durch höhere Redoxpotentiale nach Zugabe von As die As-Methylierung im vorliegenden Versuch gehemmt wurde, da die Proben aus demselben Moor stammen und so von einer ähnlichen Mikroorganismenpopulation ausgegangen werden kann. Nur in einem Fall wurde nach der As-Zugabe ein geringer Anstieg der Methylierungsraten verzeichnet. Die maximal ermittelte Lösungskonzentration für DMA lag im vorliegenden Versuch bei 1 µg/l und die für MMA bei 1,5 µg/l, wobei die Konzentrationen nicht direkt mit dem Versuch von Blodau et al. (2008) vergleichbar sind, da es sich bei diesen Autoren um Bodenlösungen und im vorliegenden Versuch um Bodenextrakte mit einem deutlich niedrigerem Verhältnis von Boden zu Lösung handelte.

Oxische Bedingungen müssen aber nicht in jedem Fall die Methylierung von As hemmen. Im Schlöppnerbrunnen I, einem nahe dem Schlöppnerbrunnen II gelegenen Niedermoor, wurden MMA(V), DMA(V), TMAO, AsB und auch TETRA bei Redoxwerten von 200-400 mV gefunden, allerdings nur in geringen Konzentrationen (Huang & Matzner 2006). Die maximale Konzentration einer organischen Spezies wies dabei MMA mit <1,5 µg/l auf.

In weiteren Versuchen wurden in Waldböden bis zu 6 ng/g DMA(V), 1,5 ng/g TMAO und 15 ng/g AsB gefunden, wobei hiervon der größte Teil methylierter Spezies über die Kronentraufe eingetragen wurde (Huang & Matzner 2007b).

Bei Untersuchungen kontaminierter Böden mit pH-Werten von 4,4- 4,9 fand man nach fünf Tagen zwischen 0-0,11 mg/kg MMA und 0-0,35 mg/kg DMA unter anoxischen Bedingungen und unter oxischen Bedingungen 0-0,8 mg/kg DMA und 0-0,3 mg/kg MMA (Turpeinen et al. 1999; Turpeinen et al. 2002). Dabei wurden sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen spätestens nach zehn Tagen MMA und DMA in den Proben gemessen. Die Höchstkonzentrationen der Untersuchungen von Turpeinen liegen etwa eine Größenordnung über den Werten dieser Studie. Allerdings wurde während Turpeinens Versuchen während der gesamten Inkubation As freigesetzt und nicht sorbiert.

Die Ergebnisse der genannten Studien implizieren, dass die Methylierungsraten im Torf vom Schlöppnerbrunnen II vergleichsweise gering waren.

Es zeigt sich außerdem, dass die Redoxbedingungen verschiedene Auswirkungen auf die Methylierungsraten von As in unterschiedlichen Böden haben und auch das Vorliegen bestimmter methylierter Spezies stark vom Boden, den vergesellschafteten Mikroorganismen und den Umweltbedingungen abhängt.

4.9.6 Emission volatiler Spezies

In den Gasphasen über den untersuchten Torfproben wurden vier verschiedene volatile As-Spezies nachgewiesen. Dabei lag Arsin stets in der höchsten Konzentration vor, gefolgt von TMA(III) und MMA(III). Die drei Spezies wurden in beiden Behandlungen gefunden. DMA(III) wurde nur in den Proben mit zugesetztem As und zudem erst nach der dreiwöchigen Inkubation nachgewiesen. Die Produktion volatilen As stieg mit der Zeit an, wobei sie in den Proben mit zusätzlicher As-Zugabe signifikant höher war als in den natürlich belassenen Proben.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der gelösten As-Spezies zeigt sich bei den volatilen Spezies also ein Zusammenhang zwischen der As-Konzentration in den Proben mit der Produktionsrate von volatilen Spezies. Auch waren die Variationen der Parallelproben deutlich geringer als bei den gelösten methylierten Spezies. Generell können DMA(III) und TMA sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen generiert werden, die Produktionsraten sind jedoch von den Bodeneigenschaften und den vorhandenen As-Spezies abhängig (Gao & Burau 1997; Woolson & Kearney 1973). Woolson & Kearney 1973 fanden in anaeroben Böden höchste Produktionsraten methylierter Spezies, wobei 61% von 100 mg kg⁻¹ As in volatile As-Verbindungen umgewandelt wurden, unter oxischen Bedingungen 35%.

Für die Freisetzung von volatilem As in die Atmosphäre scheinen unter oxischen Bedingungen vor allem Pilze und unter anoxischen Bedingungen methanogene Bakterien eine bedeutende Rolle zu spielen (Bentley & Chasteen 2002). Das Methanobacterium kann As(V) zu DMA(III) umwandeln, welches nur in der Abwesenheit von O₂ stabil ist (McBride & Wolfe 1971).

Arsenbelastete Böden aus Bangladesch produzierten bei Säulenversuchen volatile As-Spezies im Bereich von $0,3 \cdot 10^{-3}$ - $1,4 \cdot 10^{-3}$ µg As kg⁻¹d⁻¹ bei unbehandelten Böden (Islam et al. 2007) sowie 0,02-6,0 µg As kg⁻¹d⁻¹, wenn den Böden zusätzlich Kulturen methylierender Bakterien zugegeben wurden (Islam et al. 2005). Dabei wurden unter natürlichen Bedingungen nur Arsin und MMA(III) detektiert. Arsin als wichtigste nachgewiesene volatile As-Verbindung fand sich auch bei der Untersuchung dreier verschiedener Lehmböden (Cheng & Focht 1979). Mestrot et al. (2011) beschrieben die Bildung von 2 µg/kg volatilen As pro Jahr für

Torfböden und maximale Raten von $70 \mu\text{g/kg/a}$ für Reisböden, entsprechend Raten von $0.001 \mu\text{g kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ für Torfböden und $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ für Reisböden.

Die Produktionsraten volatiler As-Spezies des im vorliegenden Versuch untersuchten Torfbodens lagen zwischen $8 \cdot 10^{-3}$ und $0,15 \mu\text{g As kg}^{-1}\text{d}^{-1}$. Die im untersuchten Torfboden ermittelten Produktionsraten volatiler As-Spezies sind vergleichbar mit denen im oberen Konzentrationsbereichen der kontaminierten Böden in Bangladesh (Islam et al. 2007). Ferner lagen die Werte über denen der von Mestrot et al. (2011) untersuchten Torfböden. Sie erreichen die von Mestrot et al. (2011) ermittelten Produktionsraten der Reisböden.

Die nach dem Versuch gemessenen Konzentrationen der gelösten As-Spezies As(III), As(V), MMA(V) und DMA(V) zeigten ebenfalls eine Abhängigkeit der MMA-Produktionsraten von der As-Lösungskonzentration. Dabei wurden auch nach einer Inkubationszeit von 37 Tagen mit $3,3 \mu\text{g/l}$ nur geringfügig höhere MMA(V)-Konzentrationen in den Proben gemessen als nach einer Woche Inkubationszeit im Versuch zu den gelösten methylierten As-Spezies ($\bar{x} = 1,9 \mu\text{g/l}$) (Anhang A8-2). Da die Proben der verschiedenen Behandlungen zum Ende des Versuches gleiche pH-Werte aufwiesen, kann man davon ausgehen, dass die pH-Bedingungen in den verschiedenen Proben gleich waren.

Die ermittelten Netto-Produktionsraten von volatilem As liegen im vorliegenden Versuch für die Proben ohne As-Zugabe etwa 70fach unter denen der Netto-Produktionsrate des MMA(V) als einzige gelöste methylierte Spezies, in den Proben mit zusätzlichem As etwa 20fach. Das zeigt, dass die Produktion volatiler, dreiwertiger As-Spezies langsamer abläuft als die der fünfwertigen methylierten gelösten Spezies. Selbst wenn der gesamte Anteil volatiler Spezies aus den methylierten Spezies produziert wird, können die geringen Produktionsraten volatiler Spezies nicht ursächlich sein für die geringen Lösungskonzentrationen gelöster methylierter Spezies.

4.9.7 Fazit der Methylierungsversuche

In den untersuchten Torfproben aus dem Schlöppnerbrunnen II wurden verschiedene methylierte As-Spezies gefunden, sowohl in der Lösungs- als auch in Gasphase. Die Konzentrationen dieser Spezies und dementsprechend auch deren Netto-Produktionsraten waren allerdings gering.

In den Bodenextrakten wurden die meisten Spezies des Challenger-Mechanismus nachgewiesen. Aufgrund der starken Unterschiede der pH-Werte und Redoxwerte in den verschiedenen Behandlungen bei der Untersuchung der gelösten methylierten As-Spezies kann keine eindeutige Aussage über den Einfluss der As-Konzentration in der Lösung auf die As-Methylierung erbracht werden. Die statistische Auswertung der Daten deutet allerdings

darauf hin, dass in diesem Versuch die As-Konzentration in der Lösung und der aktuelle pH-Wert Einflussfaktoren bezüglich der Methylierungsraten waren. Auch die Beprobungstiefe zeigt einen Einfluss auf die As-Methylierung, wobei diese als Summe verschiedener Eigenschaften, die sich aus der Herkunft der Proben ergeben, zu betrachten ist.

In den Versuchen zur Bildung volatiler As-Spezies, bei denen die pH-Werte in allen Teilproben gleich waren, zeigte sich eine Abhängigkeit der Methylierungsraten vom As-Gesamtgehalt, sowohl für die Bildung methylierter As-Spezies in der Gasphase als auch in der Lösungsphase.

Die ermittelten Produktionsraten volatiler Spezies zeigten, dass Moore zum Eintrag von As in die Atmosphäre beitragen, die emittierten As-Mengen aber im Vergleich zum sorbierten As gering sind. Von einem signifikanten Einfluss der Methylierung auf die Mobilität von As im Torf ist auf Grund der geringen Methylierungsraten nicht auszugehen.

5. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass Torfe gute As-Sorbenten sind. Dabei sollte ein Großteil des As in Moorböden in kovalenten Bindungen vorliegen. So zeigen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, dass nur zwischen 3% und 22% des As als wasserlösliches bzw. unspezifisch sorbiertes As, also in Form von Ionenbindungen, vorlagen. Man kann davon ausgehen, dass es sich beim restlichen As in den Torfproben (78- 97%) um kovalent gebundenes As handelt. In den Sorptionsversuchen blieben bis zu 76 mg/kg As stabil an die Festphase gebunden. Die Bindung von As an die Festphase des Torfes findet mit großer Wahrscheinlichkeit über COO⁻-Gruppen der organischen Substanz oder Fe-Brücken sowie an Fe-Verbindungen statt.

Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen **Hypothese 1:** „In organischen Böden haben Ad/Desorption von As an der Festphase einen wesentlichen Einfluss auf die As-Mobilität“.

Bereits die vorangegangenen Untersuchungen im Schlöppnerbrunnen und anderen Mooren (Huang & Matzner 2006; Blodau et al. 2008; Weigand et al. 2010) lieferten einen Hinweis darauf, dass die Bindung von As in oberflächennahen Torfschichten mit den vorhandenen Fe-Oxiden und -Hydroxiden im Zusammenhang steht. Bei den Niedermoortorfen, welche in dieser Studie ein höheres Sorptionspotential als die Hochmoortorfe aufwiesen, handelt es sich um Böden mit einem höheren Anteil an Fe, Al und Mn. Auch die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigten einen dominanten Einfluss der mineralischen Verbindungen bei der Festlegung von As. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Fe- und Al-Mineralen in mineralischen Torfen eine dominante Rolle bei der Sorption von As einnehmen und zu einem deutlich höheren Sorptionspotential führen, als allein durch die organische Substanz vorhanden wäre. Auch die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie deuten darauf hin, dass in den minerotrophen Torfen Bindungen an die Mineralphase auftreten, die in den Hochmoortorfen nicht nachweisbar sind.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen **Hypothese 2:** „Die in minerotrophen Mooren, z.T. in großen Mengen, vorhandenen Fe-, Mn- und Al- Verbindungen spielen eine bedeutende Rolle für die Sorption von As im Torf.“ Das bestätigten auch Studien anderer Autoren (Blodau et al. 2008; Bauer et al. 2008).

Die vorliegende Studie zeigt aber auch, dass die organische Substanz eine große Bedeutung für die Sorption von As hat, wie bereits verschiedenfach postuliert (González et al. 2006; Langner et al. 2011). Dabei scheinen Hochmoortorfe anteilig mehr As an die organische Substanz zu binden als die Niedermoortorfen. Die sequentielle Extraktion zeigte, dass in den

untersuchten Hochmoorproben As-Anteile von bis zu 46% mit der organischen Substanz assoziiert sein können. Die direkte Bindung von As an die organische Substanz war auch mittels FTIR ersichtlich.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion spiegeln aber auch wider, dass das Vorhandensein As-bindender Minerale und organischer Substanz vermutlich eng miteinander verbunden sind, wahrscheinlich über Organometallkomplexe. Organische Substanz kann verschiedene Mineralpartikel miteinander verkitten oder als Oberflächenbeschichtung an Mineraloberflächen sorbieren (Huang et al. 1977; Vermeer et al. 1998, Christensen 2001, Redman et al. 2002; Ko et al. 2007), Metallkationen wiederum können zur Komplexierung organischer Substanz und zu deren Sabilisierung führen (Boudot et al. 1989; Stevenson 1994; Schulten & Leinweber 2000; Christensen 2001).

Da die organische Substanz in Torfböden eine große Oberfläche aufweist, liegt in den vergrößerten Oberflächen durch die Organometallverbindungen möglicherweise eine Ursache des großen Rückhaltevermögens von Mooren für As.

Die Hysterese der Sorptions- und Desorption von As, wie sie aus Untersuchungen mit Mineralböden für Böden (Elkhatib et al. 1984; Zhang & Selim 2005) bekannt sind, zeigte sich auch für die untersuchten Torfproben. Eine starke Hysterese fand sich aber nur bei einer minerotrophen Torfprobe aus dem Greifenbachstauweiher (GB3) unter anoxischen Bedingungen wieder. Unter anoxischen Bedingungen war die Hysterese dabei generell umso stärker, je mehr As zuvor in der Probe sorbiert wurde. Die **Hypothese 3:** „Ad/Desorption von As in organischen Böden weisen eine starke Hysterese auf – sowohl für As(V) im oxischen als auch für As(III) im anoxischen Milieu“ konnte daher nicht bestätigt werden.

Außerdem konnte durch die Sorptionsversuche demonstriert werden, dass der Einfluss des Redoxpotentials mit anderen Einflussfaktoren gekoppelt ist: Die Vorversuche zeigten eine bessere und schnellere Sorption von As(V) unter oxischen Bedingungen, konnten allerdings nicht unter konstanten pH-Bedingungen durchgeführt werden. In den Hauptversuchen wurde die Sorption an die Torfe bei Zugabe von As in 4 mM KCl-Lösung beeinträchtigt. Die Niedermoorprobe aus dem Greifenbachstauweiher sorbierte unter dem Einfluss hoher Salzkonzentrationen unter oxischen Bedingungen deutlich weniger As als unter anoxischen und zeigte zudem eine deutlich geringere Hysterese. Die Hochmoorproben zeigten hingegen unter oxischen Bedingungen einen fast identischen Sorptionsverlauf wie unter anoxischen Bedingungen; es verblieben auch nach der Desorption gleiche Mengen As in den Proben gebunden.

Mit diesen Ergebnissen kann **Hypothese 4:** „Oxische Bedingungen in Moorböden fördern die Festlegung von As im Vergleich zu anoxischen Bedingungen“ nicht bestätigt werden, da bei den durchgeführten Versuchen (Vor- und Hauptversuch) entweder starke Schwankungen des pH-Wertes oder hohe Salzkonzentrationen der Lösung die Sorption von As beeinflussten.

Möglicherweise ließen sich klarere Ergebnisse bezüglich der Hysterese von Sorption und Desorption des As an Torf erhalten, wenn die As-Zugabe unter natürlichen Salzkonzentrationen der Lösung und mit geringen Steigerungen der zugegebenen As-Mengen über einen größeren Zeitraum stattfindet, so dass der Boden die möglichen pH-Veränderungen abpuffern kann.

Die As-Netto-Methylierung wurde nur im Niedermoorortf Schlöppnerbrunnen untersucht. As-Methylierung ist nachweisbar, aber die Bildung methylierter As-Spezies sind im Vergleich zu den anorganischen Spezies in der Bodenlösung gering, sowohl für die Flüssig- als auch für die Gasphase. Die Umsetzung von As durch Mikroorganismen in organische Spezies und weiter zu Arsin scheint im untersuchten Torf eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die ermittelten Bildungsdaten volatiler Spezies lagen zwar etwas über denen anderer Torfböden (Mestrot et al. 2011), in Bezug auf die mögliche Umsetzung anorganischen As in anderen anaeroben Böden waren diese allerdings sehr niedrig (Woolson & Kearney 1973).

Die Produktion volatiler As-Spezies zeigte einen Zusammenhang mit dem verfügbaren As in der Lösung. Auch der pH-Wert scheint einen bedeutsamen Einfluss auf die Methylierungsdaten, vor allem der gelösten As-Spezies, zu haben.

In dieser Studie wurde gezeigt, dass die As-Sorption wesentlich bedeutsamer für den As-Kreislauf ist als die Methylierung von As. Die As-Methylierung liefert zwar durchaus einen Beitrag zur As-Mobilisierung, dieser ist aber im Vergleich zur Sorption von As gering, da die Methylierungsdaten von As sehr niedrig sind. Somit wurde **Hypothese 5:** „Unter anoxischen Bedingungen liefert die Methylierung von As einen wesentlichen Beitrag zur As-Mobilisierung aus Moorböden“ widerlegt.

Anzumerken ist, dass die Tätigkeit von Mikroorganismen die Sorption von Arsen in Mooren deutlich beeinflussen kann. So können Veränderungen der Oxidationsstufe von As durch Mikroorganismen zu einem veränderten Sorptionsverhalten führen und somit die Mobilität des As beeinflussen. Das zeigte sich am Beispiel der Sorption von As(V) in der Probe SB1, in welcher trotz oxischer Bedingungen ein Großteil des As als As(III) auftrat, welches ein anderes Sorptionsverhalten zeigt als As(V).

Diese Arbeit konnte deutliche Unterschiede der As-Bindung zwischen Hoch- und Niedermoorproben aufzeigen, welche wahrscheinlich in verschiedenen Sorptionsmechanismen begründet sind. Dadurch reagieren Niedermoor torfe scheinbar sensibler auf Umweltveränderungen und geben möglicherweise schneller größere As-Mengen in die Bodenlösung ab als Hochmoorproben. Hochmoorproben hingegen weisen zwar ein stabileres Sorptions- und Desorptionsverhalten bei veränderten Versuchsbedingungen auf, aber auch ein geringes Sorptionspotential für As.

Die Bindung von As in Torfböden ist von mehreren Regulatoren abhängig, insbesondere vom Mineralgehalt der Proben, den pH-Werten, den Redoxverhältnissen und der Salzkonzentration der Lösung. Da in der Natur beständige Schwankungen dieser Umweltbedingungen auftreten, können die ermittelten Ergebnisse nur der Beschreibung des Potentials der As-Bindung bzw. Spezierung in Torfböden dienen, spiegeln aber keine reellen Bedingungen wieder.

Zu einem besseren Verständnis der Reaktionen von Torfböden mit verschiedenen Eigenschaften wäre es daher sinnvoll Laborversuche zum Sorptionsverhalten und zur Freisetzung von As in Torfböden stärker an reale Umweltveränderungen in den Mooren anzupassen.

Literaturverzeichnis

- Aaby, B. & H. Tauber. 1975. Rates of peat formation in relation to degree of humification and local environment, as shown by studies of a raised bog in Deninark. *Boreas* 4:1-17.
- Ad-hoc-AG-Boden (ed.) 2005. *Bodenkundliche Kartieranleitung*, Vol. 5, pp. 1-438. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten, Hannover.
- Adamescu, A., W. Mitchell, I.P. Hamilton & H.A. Al-Abadleh. 2010. Insights into the Surface Complexation of Dimethylarsinic Acid on Iron (Oxyhydr)oxides from ATR-FTIR Studies and Quantum Chemical Calculations. *Environmental Science & Technology* 44:7802-7807.
- Adriano, D.C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer Verlag, New York.
- Ahmann, D., L.R. Krumholz, H.F. Hemond, D.R. Lovley & F.M.M. Morel. 1997. Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environmental Science & Technology* 31:2923-2930.
- Albrechtsen, H.J. & T.H. Christensen. 1994. Evidence for microbial iron reduction in a landfill leachate-polluted aquifer (Vejen, Denmark). *Applied and Environmental Microbiology* 60:3920-3925.
- Anawar, M. H, Akai, J, Mostofa, G. K. M, Safiullah, S, Tareq & M. S. 2002. Arsenic poisoning in groundwater Health risk and geochemical sources in Bangladesh. Elsevier, Oxford, ROYAUME-UNI.
- Anawar, H.M., J. Akai, K. Komaki, H. Terao, T. Yoshioka, T. Ishizuka, S. Safiullah & K. Kato. 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration* 77:109-131.
- Artz, R.E., I. Anderson, S. Chapman, A. Hagn, M. Schlöter, J. Potts & C. Campbell. 2007. Changes in Fungal Community Composition in Response to Vegetational Succession During the Natural Regeneration of Cutover Peatlands. *Microbial Ecology* 54:508-522.
- ATSDR. 2007. Toxicological profile for Arsenic, pp. 1-493. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. 2011. Detailed data table for the ATSDR 2011 Priority List of Hazardous Substance, pp. 1-19. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).
- Bachofen, R., L. Birch, U. Buchs, P. Ferloni, I. Flynn, J. Gaudenz, H. Tahedl & T.G. Chasteen. 1995. Volatilization of arsenic compounds by microorganisms. *In*: R. E. Hinche, M. J.L. & B. D.R., eds. *Bioremediation of inorganics*, pp. 103-108.
- Bacon, J.R. & C.M. Davidson. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133.
- Banning, A. & T.R. Rude. 2009. Natürliche Arsenvorkommen in eisenoxidreichen Sedimentgesteinen Deutschlands - Charakterisierung und Akkumulationsprozesse *In*: *Arsen-Workshop 2009 - Verhalten von Arsen in geologischen, hydrologischen und biologischen Systemen*. Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, Leipzig.

- Barham, R.J. 1997. Schwertmannite: A unique mineral, contains a replaceable ligand, transforms to jarosites, hematites, and/or basic iron sulfate. *Journal of Materials Research* 12:2751-2758
- Bauer, M. & C. Blodau. 2006. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment* 354:179-190.
- Bauer, M., B. Fulda & C. Blodau. 2008. Groundwater derived arsenic in high carbonate wetland soils: Sources, sinks, and mobility. *Science of the Total Environment* 401:109-120.
- BBodSchV. 2012. Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung i.d.F. der Bekanntmachung vom 12. Juli 1999, die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist BGBl. I S.1554.
- Bencko, V., J. Rameš, E. Fabiánová, J. Pešek & M. Jakubis. 2009. Ecological and human health risk aspects of burning arsenic-rich coal. *Environmental Geochemistry and Health* 31:239-243.
- Bencko, V.r., K. Symon, V.r. Chládek & J. Pihrt. 1977. Health aspects of burning coal with a high arsenic content: II. Hearing changes in exposed children. *Environmental Research* 13:386-395.
- Benner, R., M.A. Moran & R.E. Hodson. 1986. Biogeochemical cycling of lignocellulosic carbon in marine and freshwater ecosystems: relative contributions of procaryotes and eucaryotes. *Limnol. Oceanogr.* 31: 89-100.
- Benner, R., S.Y. Newell, A.E. Maccubbin & R.E. Hodson. 1984. Relative Contributions of Bacteria and Fungi to Rates of Degradation of Lignocellulosic Detritus in Salt-Marsh Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 48:36-40.
- Benson, A.A. & P. Nissen. 1982. The arsenolipids of aquatic plants. *In: J. F. G. M. Winternans & P. J. C. Kuiper, eds. Biochemistry and Metabolism of Plant Lipids.* Elsevier, Amsterdam, pp. 121-124.
- Bentley, R. & T.G. Chasteen. 2002. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 66:250-271.
- Berg, T. 2009. Arsen in Böden und Gesteinen im Regierungsbezirk Karlsruhe: Status, Bewertungen, Konsequenzen. LUBW, Karlsruhe.
- Berner, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:605-615.
- Bhumbla, D.K. & R.F. Keefer. 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. *In: J. O. Nriagu, ed. Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization.* John Wiley and Sons, Inc, New York.
- BImSchV. 2001. 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen), pp. 1-52.
- Bishop, R.F. & D. Chisholm. 1962. Arsenic accumulation in Annapolis Valley orchard soils. *Canadian journal of soil science* 42:77-80.
- Bissen, M. & F.H. Frimmel. 2003. Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31:9-18.

- Blodau, C., B. Fulda, M. Bauer & K.H. Knorr. 2008. Arsenic speciation and turnover in intact organic soil mesocosms during experimental drought and rewetting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:3991-4007.
- Blum, P. 2008. *Archaea: New Models for Prokaryotic Biology*. Caister Academic Press, Norfolk.
- Bode, A.M. & Z. Dong. 2002. The paradox of arsenic: molecular mechanisms of cell transformation and chemotherapeutic effects. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42:5-24.
- Böhm, E., T. Hillenbrand, F. Marscheider-Weidemann & C. Schempp. 2000. Emissionsinventar Wasser für die Bundesrepublik Deutschland : Forschungsbericht 29621524/01. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin.
- Boopathy, R. 2000. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology* 74:63-67.
- Bostick, B.C. & S. Fendorf. 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:909-921.
- Bothe, J.V. & P.W. Brown. 1999. Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environmental Science & Technology* 33:3806-3811.
- Boudot, J.P., H. Bel, A. Brahim, R. Steiman & F. Seigle-Murandi. 1989. Biodegradation of synthetic organo-metallic complexes of iron and aluminium with selected metal to carbon ratios. *Soil Biology and Biochemistry* 21:961-966.
- Bowell, R.J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry* 9:279-286.
- Boyle, R.W. & I.R. Jonasson. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 2:251-296.
- Braman, R.S. & C.C. Foreback. 1973. Methylated forms of arsenic in the environment. *Science (New York, N.Y.)* 182:1247-1249.
- Breeuwsma, A., J.G.A. Reijerink & O.F. Schoumans. 1997. Occurrence and effects of phosphate-saturated soils. In: H. Tunney, O. T. Carton, P. C. Brokkes & A. E. Johnston, eds. *Phosphorus loss from soil to water*. CAB International.
- Bremner, J.M. & H. Lees. 1949. Studies on soil organic matter: Part II. The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. *The Journal of Agricultural Science* 39:274-279.
- Bromfield, S.M. 1954. Reduction of Ferric Compounds by Soil Bacteria. *Journal of General Microbiology* 11:1-6.
- Burns, P.E., S. Hyun, L.S. Lee & I. Murarka. 2006. Characterizing As(III, V) adsorption by soils surrounding ash disposal facilities. *Chemosphere* 63:1879-1891.
- Burton, E.D., R.T. Bush, S.G. Johnston, K.M. Watling, R.K. Hocking, L.A. Sullivan & G.K. Parker. 2009. Sorption of arsenic (V) and arsenic (III) to schwertmannite. *Environmental Science & Technology* 43:9202-9207.
- Buschmann, J., A. Kappeler, U. Lindauer, D. Kistler, M. Berg & L. Sigg. 2006. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environmental Science & Technology* 40:6015-6020.

- Byrne, A.R., Z. Šlejkovec, T. Stijve, L. Fay, W. Gössler, J. Gailer & K.J. Lrgolic. 1995. Arsenobetaine and other arsenic species in mushrooms. *Applied Organometallic Chemistry* 9:305-313.
- Cabaniss, S.E. 1991. Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometry and aqueous Fourier transform infrared spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 255:23-30.
- Campbell, K.M., R. Root, P.A. O'Day & J.G. Hering. 2008. A Gel Probe Equilibrium Sampler for Measuring Arsenic Porewater Profiles and Sorption Gradients in Sediments: I. Laboratory Development. *Environmental Science & Technology* 42:497-503.
- Carbonell-Barrachina, A.A., A. Jugsujinda, F. Burlo, R.D. Delaune & W.H. Patrick Jr. 1999. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH. *Water Research* 34:216-224.
- Carter, D.E., H.V. Aposhian & A.J. Gandolfi. 2003. The metabolism of inorganic arsenic oxides, gallium arsenide, and arsine: a toxicochemical review. *Toxicology and Applied Pharmacology* 193:309-334.
- Castlehouse, H., C. Smith, A. Raab, C. Deacon, A.A. Meharg & J. Feldmann. 2003. Biotransformation and accumulation of arsenic in soil amended with seaweed. *Environ Sci Technol.* 37:951-957.
- Centeno, J.A., P.B. Tchounwou, A.K. Patlolla, F.G. Mullick, L. Murakata, E. Meza, T. Todorov, D. Longfellow & C.G. Yedjou. 2006. Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning. *In: R. Naidu, E. Smith, G. Owens & P. Bhattacharya, eds. Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health.* CSIRO PUBLISHING, Collingwood, Australia, pp. 311-327.
- Chabot, M., T. Hoang & H.A. Al-Abadleh. 2009. ATR-FTIR studies on the nature of surface complexes and desorption efficiency of p-arsanilic acid on iron (oxyhydr)oxides. *Environmental Science & Technology* 43:3142-3147.
- Chakraborty, S., M. Wolthers, D. Chatterjee & L. Charlet. 2007. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science* 309:392-401.
- Challenger, F. 1945. Biological Methylation. *Chemical Reviews* 36:315-361.
- Challenger, F., D.B. Lisle & P.B. Dransfield. 1954. Studies on biological methylation. Part XIV. The formation of trimethylarsine and dimethyl selenide in mould cultures from methyl sources containing ¹⁴C. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*:1760-1771.
- Chao, T.T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20:101-135.
- Chappell, J., B. Chiswell & H. Olszowy. 1995. Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction. *Talanta* 42:323-329.
- Chen, C.-J. & L.-J. Lin. 1994. Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic. *In: J. O. Nriagu, ed. Arsenic in the environment part II: Human health and ecosystem effects., Vol. 27.* John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 109-131.
- Chen, C.J., C. W. Wu, M.M. Kuo & T.-L. Kuo. 1992. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. *British Journal of Cancer* 66:888-892.

- Chen, M., L.Q. Ma & W.G. Harris. 2002. Arsenic concentrations in Florida surface soils: Influence of soil type and properties. *Soil Science Society of America Journal* 66:632-640.
- Cheng, C.N. & D.D. Focht. 1979. Production of arsine and methylarsines in soil and in culture. *Applied and Environmental Microbiology* 38:494-498.
- Chiu, V.Q. & J.G. Hering. 2000. Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species. *Environmental Science & Technology* 34:2029-2034.
- Christakopoulos, A., H. Norin, M. Sandström, H. Thor, P. Moldeus & R. Ryhage. 1988. Cellular metabolism of arsenocholine. *Journal of Applied Toxicology* 8:119-127.
- Christensen, B.T. 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science* 52:345-353.
- Christians, N. 1990. Dealing with calcareous soils. *Colf Course Management* 58:60-66.
- Cloy, J.M., J.G. Farmer, M.C. Graham & A.B. MacKenzie. 2009. Retention of As and Sb in Ombrotrophic Peat Bogs: Records of As, Sb, and Pb Deposition at Four Scottish Sites. *Environmental Science & Technology* 43:1756-1762.
- Conklin, S.D., P.A. Creed & J.T. Creed. 2006. Detection and quantification of a thio-arsenosugar in marine molluscs by IC-ICP-MS with an emphasis on the interaction of arsenosugars with sulfide as a function of pH. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21:869-875.
- Cornell, R.M. & U. Schwertmann. 2006. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Weinheim.
- Cox, D.P. 1975. Microbiological methylation of arsenic. *In*: E. A. Woolson, ed. *Arsenical pesticides*, 7 ed. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Cox, D.P. & M. Alexander. 1973a. Effect of Phosphate and Other Anions on Trimethylarsine Formation by *Candida humicola*. *Applied Microbiology* 25:408-413.
- Cox, D.P. & M. Alexander. 1973b. Production of trimethylarsine gas from various arsenic compounds by three sewage fungi. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 9:84-88.
- Cullen, W.R. & K.J. Reimer. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews* 89:713-764.
- Dembitsky, V.M. & D.O. Levitsky. 2004. Arsenolipids. *Progress in Lipid Research* 43:403-448.
- Deschamps, E., V.S.T. Ciminelli, P.G. Weidler & A.Y. Ramos. 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals* 51:197-204.
- Di Benedetto, F., P. Costagliola, M. Benvenuti, P. Lattanzi, M. Romanelli & G. Tanelli. 2006. Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters* 246:458-465.
- Di Giulio, R.T. & E.A. Ryan. 1987. Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland. *Water Air and Soil Pollution* 33:205-219.

- Dixit, S. & J.G. Hering. 2003. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology* 37:4182-4189.
- Dixon, J.B., S.B. Weed, K. J.A. & R.C. Dinauer (eds.). 1977. *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Soc.of America, Madison, Wis.
- Du Laing, G., S.K. Chapagain, M. Dewispelaere, E. Meers, F. Kazama, F.M. Tack, J. Rinklebe & M.G. Verloo. 2009. Presence and mobility of arsenic in estuarine wetland soils of the Scheldt estuary (Belgium). *J Environ Monit.* 4:873-881.
- Dubach, P. 1958. Über die Dekarboxylierung der organischen Substanz des Bodens. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich, Zürich.
- Duester, L., R.A. Diaz-Bone, J. Kosters & A.V. Hirner. 2005. Methylated arsenic, antimony and tin species in soils. *Journal of Environmental Monitoring* 7:1186-1193.
- Ebdon, L., A.P. Walton, G.E. Millward & M. Whitfield. 1987. Methylated arsenic species in estuarine porewaters. *Applied Organometallic Chemistry* 1:427-433.
- EC. 2000. Ambient Air Pollution by AS, CD and NI compounds (Position Paper), pp. 318. European Commission
- Edmonds, J.S. & K.A. Francesconi. 2003. Organoarsenic Compounds in the Marine Environment. *In: P. J. Craig, ed. Organometallic Compounds in the Environment*. John Wiley & Sons Ltd, Leicester.
- Edmonds, J.S., M. Morita & Y. Shibata. 1987. Isolation and identification of arsenic-containing ribofuranosides and inorganic arsenic from Japanese edible seaweed *Hizikia fusiforme*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 0:577-580.
- EFSA. 2009. Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), pp. 1351, Vol. 7. European Food Safety Authority Journal, Parma.
- EG. 1998. RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch ABl. EU L 330, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Eiche, E. 2009. Arsenic mobilization processes in the red river delta, Vietnam - Towards a better understanding of the patchy distribution of dissolved arsenic in alluvial deposits. *Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe*.
- Elkhatib, E.A., O.L. Bennett & R.J. Wright. 1984. Arsenite Sorption and Desorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal* 48:1025-1030.
- Estop-Aragonés, C. & C. Blodau. 2012. Effects of experimental drying intensity and duration on respiration and methane production recovery in fen peat incubations. *Soil Biology and Biochemistry* 47:1-9.
- Farooqui, A. & U. Bajpai. 2003. Biogenic arsenopyrite in holocene peat sediment, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55:157-161.
- Feldmann, J. & A.V. Hirner. 1995. Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *Gordon and Breach Science, Amsterdam*.
- Fendorf, S., M.J. Eick, P. Grossl & D.L. Sparks. 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology* 31:315-320.

- Feng, M., J.E. Schrlau, R. Snyder, G.H. Snyder, M. Chen, J.L. Cisar & Y. Cai. 2005. Arsenic Transport and Transformation Associated with MSMA Application on a Golf Course Green. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:3556-3562.
- Ferguson, J.F. & J. Gavis. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6:1259-1274.
- Ferry, J.G. 1994. *Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry & Genetics*. Springer, Berlin.
- Fierer, N., J.P. Schimel & P.A. Holden. 2003. Variations in microbial community composition through two soil depth profiles. *Soil Biology and Biochemistry* 35:167-176.
- Filgueiras, A.V., I. Lavilla & C. Bendicho. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4:823-857.
- Fisher, J.C., D. Wallschläger, B. Planer-Friedrich & J.T. Hollibaugh. 2007. A New Role for Sulfur in Arsenic Cycling. *Environmental Science & Technology* 42:81-85.
- Focazio, M.J., Welch, A. H., Watkins, S. A., Helsel, D. R., Horn, M. A. 2000. A Retrospective Analysis on the Occurrence of Arsenic in Ground-Water Resources of the United States and Limitations in Drinking-Water-Supply Characterizations. *Water-Resources Investigations Report* 99-4279. U.S. Department of the Interior, Reston, Virginia.
- Ford, R.G. 2002. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. *Environ Sci Technol.* 36:2459-2463.
- Ford, R.G., P.M. Bertsch & K.J. Farley. 1997. Changes in Transition and Heavy Metal Partitioning during Hydrous Iron Oxide Aging. *Environmental Science & Technology* 31:2028-2033.
- Fordham, A.W. & K. Norrish. 1979. Arsenate-73 uptake by components of several acidic soils and Its Implications for phosphate retention. *Soil Research* 17:307-316.
- Foster, S., W. Maher & F. Krikowa. 2008. Changes in proportions of arsenic species within an *Ecklonia radiata* food chain. *Environmental Chemistry* 5:176-183.
- Francesconi, K.A. & J.S. Edmonds. 1994. Biotransformation of arsenic in the marine environment. *In*: J. O. Nriagu, ed. *Arsenic in the Environment. Part I. Cycling and Characterization*. Wiley, New York.
- Francesconi, K.A. & J.S. Edmonds. 1997. Arsenic and marine organisms. *Advances in Inorganic Chemistry* 44:147-189.
- Francesconi, K.A. & D. Kuehnelt. 2004. Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst* 129:373-395.
- Francesconi, K.A., J.S. Edmonds & R.V. Stick. 1989. Accumulation of arsenic in yelloweye mullet (*Aldrichetta forsteri*) following oral administration of organoarsenic compounds and arsenate. *Science of the Total Environment* 79:59-67.
- Francioso, O., S. Sanchez-Cortes, V. Tugnoli, C. Ciavatta & C. Gessa. 1998. Characterization of Peat Fulvic Acid Fractions by Means of FT-IR, SERS, and ¹H, ¹³C NMR Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 52:270-277.
- Frankenberger, W.T.J. 2002. *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Decker Inc., Basel.

- Frost, R.R. & R.A. Griffin. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:Pages: 53-57.
- Fu, H.B. & X. Quan. 2006. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation. *Chemosphere* 63:403-410.
- Fuchs, S., U. Scherer, T. Hillenbrand, F. Marscheider-Weidemann, H. Behrendt & D. Opitz. 2002. Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. *Forschungsbericht* 200 22 233, pp. 166. Umweltbundesamt Berlin.
- Fulda, B. 2007. Arsendynamik in C-reichen Böden mit wechselnd hohem Grundwasserspiegel. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Fuller, C.C., J.A. Davis & G.A. Waychunas. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:2271-2282.
- Gao, S. & R. Burau, G. 1997. Environmental factors affecting rates of arsine evolution from and mineralization of arsenicals in soil. *J. Environ. Qual.* 26:753-763.
- Gebel, T.W. 2002. Arsenic methylation is a process of detoxification through accelerated excretion. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 205:505-508.
- Geislinger, A., W. Goessler & W. Kosmus. 2002. Organoarsenic compounds in plants and soil on top of an ore vein. *Applied Organometallic Chemistry* 16:245-249.
- Gerritse, J. & J.C. Gottschal. 1993. Two-membered mixed cultures of methanogenic and aerobic bacteria in O₂-limited chemostats. *Journal of General Microbiology* 139:1853-1860.
- Gibson, D.T. 1949. The terrestrial distribution of the elements. *Quarterly Reviews, Chemical Society* 3:263-291.
- Giménez, J., M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira & L. Duro. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 141:575-580.
- Glinski, J. & W. Stepniewski. 1985. Soil aeration and its role for plants. Boca Raton
- Glinski, J. & J. Horabik. 2011. *Encyclopedia of Agrophysics*. Springer, Lublin.
- Goh, K.-H. & T.-T. Lim. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* 55:849-859.
- Goldberg, S. 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:413-421.
- Goldberg, S. & R.A. Glaubig. 1988. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil-Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1297-1300.
- Goldberg, S. & C.T. Johnston. 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234:204-216.
- Gomez-Ariza, J.L., D. Sanchez-Rodas, I. Giraldez & E. Morales. 2000. Comparison of biota sample pretreatments for arsenic speciation with coupled HPLC-HG-ICP-MS. *Analyst* 125:401-407.
- Gong, Z., X. Lu, M. Ma, C. Watt & X.C. Le. 2002. Arsenic speciation analysis. *Talanta* 58:77-96.

- González, Z.I., M. Krachler, A.K. Cheburkin & W. Shotyk. 2006. Spatial Distribution of Natural Enrichments of Arsenic, Selenium, and Uranium in a Minerotrophic Peatland, Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 40:6568-6574.
- Gorby, M.S. 1988. Arsenic poisoning. *The Western journal of medicine* 149:308-315.
- Göttlich, K. (ed.) 1980. *Moor- und Torfkunde* Vol. 2. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Grafe, M., M.J. Eick, P.R. Grossl & A.M. Saunders. 2002. Adsorption of Arsenate and Arsenite on Ferrihydrite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. *J. Environ. Qual.* 31:1115-1123.
- Greenland, D.J. 1975. Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes. *Clay Minerals* 10:407-416.
- Greif, A., Rhode, S., Klemm, W. 2009. Zur Verteilung des Arsens in Gesteinen, Böden, Sedimenten und Wässern in Sachsen. *In: Arsen-Workshop 2009 - Verhalten von Arsen in geologischen, hydrologischen und biologischen Systemen.* Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig.
- Grossl, P.R., M. Eick, D.L. Sparks, S. Goldberg & C.C. Ainsworth. 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environmental Science & Technology* 31:321-326.
- Gupta, S.K. & K.Y. Chen. 1978. Arsenic Removal by Adsorption. *Water Pollution Control Federation* 50:493-506.
- Hall, G.E.M., J.E. Vaive & A.I. MacLaurin. 1996. Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *Journal of Geochemical Exploration* 56:23-36.
- Halter, W.E. & H.-R. Pfeifer. 2001. Arsenic(V) adsorption onto α -Al₂O₃ between 25 and 70°C. *Applied Geochemistry* 16:793-802.
- Hamberger, A. 2009. Struktur und Funktion von Fermentierern und Methanogenen in einem sauren Niedermoor. Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Hanaoka, K.i., K. Uchida, S. Tagawa & T. Kaise. 1995. Uptake and degradation of arsenobetaine by the microorganisms occurring in sediments. *Applied Organometallic Chemistry* 9:573-579.
- Hansel, C.M., M.J. La Force, S. Fendorf & S. Sutton. 2002. Spatial and Temporal Association of As and Fe Species on Aquatic Plant Roots. *Environmental Science & Technology* 36:1988-1994.
- Hasegawa, H., M.A. Rahman, K. Kitahara, Y. Itaya, T. Maki & K. Ueda. 2010. Seasonal changes of arsenic speciation in lake waters in relation to eutrophication. *Science of the Total Environment* 408:1684-1690.
- Hayakawa, T., Y. Kobayashi, X. Cui & S. Hirano. 2005. A new metabolic pathway of arsenite: arsenic-glutathione complexes are substrates for human arsenic methyltransferase Cyt19. *Archives of Toxicology* 79:183-191.
- Hayes, M.H.B., R.S. Swift, R.E. Wardle & J.K. Brown. 1975. Humic materials from an organic soil: A comparison of extractants and of properties of extracts. *Geoderma* 13:231-245.
- Hempel, M., B. Daus, C. Vogt & H. Weiss. 2009. Natural Attenuation Potential of Phenylarsenicals in Anoxic Groundwaters. *Environmental Science & Technology* 43:6989-6995.

- Herbel, M. & S. Fendorf. 2006. Biogeochemical processes controlling the speciation and transport of arsenic within iron coated sands. *Chemical geology* 228:16-32.
- Hesse, M., H. Meier & B. Zeeh. 2012. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
- Hirner, A.V., H. Rehage & M. Sulkowski. 2000. *Umweltgeochemie - Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre*. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Hopenhayn-Rich, C., M.L. Biggs & A.H. Smith. 1998. Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology* 27:561-569.
- Howard, A.G., M.H. Arbab-Zavar & S. Apte. 1982. Seasonal variability of biological arsenic methylation in the estuary of the River Beaulieu. *Marine Chemistry* 11:493-498.
- Huang, J.-H. & R. Kretzschmar. 2010. Sequential Extraction Method for Speciation of Arsenate and Arsenite in Mineral Soils. *Analytical Chemistry* 82:5534-5540.
- Huang, J.-H., K.-N. Hu & B. Decker. 2011. Organic Arsenic in the Soil Environment: Speciation, Occurrence, Transformation, and Adsorption Behavior. *Water, Air, & Soil Pollution* 219:401-415.
- Huang, J.H. & E. Matzner. 2006. Dynamics of organic and inorganic arsenic in the solution phase of an acidic fen in Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:2023-2033.
- Huang, J.H. & E. Matzner. 2007a. Biogeochemistry of organic and inorganic arsenic species in a forested catchment in Germany. *Environmental Science & Technology* 41:1564-1569.
- Huang, J.H. & E. Matzner. 2007b. Mobile arsenic species in unpolluted and polluted soils. *Science of the Total Environment* 377:308-318.
- Huang, J.H. & E. Matzner. 2007c. Fluxes of inorganic and organic arsenic species in a Norway spruce forest floor. *Environmental Pollution* 149:201-208.
- Huang, J.H., F. Scherr & E. Matzner. 2007. Demethylation of dimethylarsinic acid and arsenobetaine in different organic soils. *Water Air and Soil Pollution* 182:31-41.
- Huang, J.H., G. Ilgen, D. Vogel, B. Michalzik, S. Hantsch, L. Tennhardt & B. Bilitewski. 2009. Emissions of Inorganic and Organic Arsenic Compounds via the Leachate Pathway from Pretreated Municipal Waste Materials: A Landfill Reactor Study. *Environmental Science & Technology* 43:7092-7097.
- Huang, P.M., T.S.C. Wang, M.K. Wang, M.H. Wu & N.W. Hsu. 1977. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxy-aluminum and -iron compounds and clay minerals of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 123:213-219.
- Hughes, M.F., B.D. Beck, Y. Chen, A.S. Lewis & D.J. Thomas. 2011. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicological Sciences* 123:305-332.
- Hunger, S., O. Schmidt, M. Hilgarth, M.A. Horn, S. Kolb, R. Conrad & H.L. Drake. 2011. Competing formate- and carbon dioxide-utilizing prokaryotes in an anoxic methane-emitting fen soil. *Applied and Environmental Microbiology* 77:3773-3785.

- Huysmans, K.D. & W.T. Frankenberger. 1991. Evolution of trimethylarsine by a *Penicillium* sp. isolated from agricultural evaporation pond water. *Science of The Total Environment* 105:13-28.
- Ilgen, G. & J.-H. Huang. 2003. An automatic cryotrapping and cryofocussing system for parallel ICP-MS and EI-MS detection of volatile arsenic compounds in gaseous samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28:293-300.
- Irvin, T.R. & K.J. Irgolic. 1988. Arsenobetaine and arsenocholine: Two marine arsenic compounds without embryotoxicity. *Applied Organometallic Chemistry* 2:509-514.
- Islam, S., K. Fukushima, K. Yamamoto & G. Saha. 2007. Estimation of Biologic Gasification Potential of Arsenic from Contaminated Natural Soil by Enumeration of Arsenic Methylating Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52:332-338.
- Islam, S.M., K. Fukushima & K. Yamamoto. 2005. Development of an Enumeration Method for Arsenic Methylating Bacteria from Mixed Culture Samples. *Biotechnology Letters* 27:1885-1890.
- Jaatinen, K., H. Fritze, J. Laine & R. Laiho. 2007. Effects of short- and long-term water-level drawdown on the populations and activity of aerobic decomposers in a boreal peatland. *Global Change Biology* 13:491-510.
- Jia, Y., L. Xu, X. Wang & G.P. Demopoulos. 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:1643-1654.
- Jones, J.G., S. Gardener & B.M. Simon. 1983. Bacterial Reduction of Ferric Iron in a Stratified Eutrophic Lake. *Journal of General Microbiology* 129:131-139.
- Kairesalo, T., L. Tuominen, H. Hartikainen & K. Rankinen. 1995. The role of bacteria in the nutrient exchange between sediment and water in a flow-through system. *Microbial Ecology* 29:129-144.
- Kaise, T., S. Watanabe & K. Itoh. 1985. The acute toxicity of arsenobetaine. *Chemosphere* 14:1327-1332.
- Kaise, T., H. Yamauchi, Y. Horiguchi, T. Tani, S. Watanabe, T. Hirayama & S. Fukui. 1989. A comparative study on acute toxicity of methylarsonic acid, dimethylarsinic acid and trimethylarsine oxide in mice. *Applied Organometallic Chemistry* 3:273-277.
- Kamura, T., Y. Takai & K. Ishikawa. 1963. Microbial reduction mechanism of ferric iron in paddy soils (Part I). *Soil Science and Plant Nutrition* 9:5-9.
- Karim, M.M. 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research* 34:304-310.
- Kaste, J.M., A.J. Friedland & E.K. Miller. 2005. Potentially mobile lead fractions in montane organic-rich soil horizons. *Water Air and Soil Pollution* 167:139-154.
- Keon, N.E., C.H. Swartz, D.J. Brabander, C. Harvey & H.F. Hemond. 2001. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science & Technology* 35:2778-2784.
- Khokiattiwong, S., W. Goessler, S.N. Pedersen, R. Cox & K.A. Francesconi. 2001. Dimethylarsinoylacetate from microbial demethylation of arsenobetaine in seawater. *Applied Organometallic Chemistry* 15:481-489.
- Knowles, F.C. & A.A. Benson. 1983. The biochemistry of arsenic. *Trends in Biochemical Sciences* 8:178-180.

- Ko, I., J.-Y. Kim & K.-W. Kim. 2004. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 234:43-50.
- Ko, I., A.P. Davis, J.-Y. Kim & K.-W. Kim. 2007. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 141:53-60.
- Koch, I., L. Wang, K.J. Reimer & W.R. Cullen. 2000. Arsenic species in terrestrial fungi and lichens from Yellowknife, NWT, Canada. *Applied Organometallic Chemistry* 14:245-252.
- Koch, I., J. Feldmann, L. Wang, P. Andrewes, K.J. Reimer & W.R. Cullen. 1999. Arsenic in the Meager Creek hot springs environment, British Columbia, Canada. *Sci Total Environ.* 15:101-117.
- Kohlmeyer, U., J. Kuballa & E. Jantzen. 2002. Simultaneous separation of 17 inorganic and organic arsenic compounds in marine biota by means of high-performance liquid chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16:965-974.
- Krachler, M., W. Shotyk & H. Emons. 2001. Digestion procedures for the determination of antimony and arsenic in small amounts of peat samples by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 432:303-310.
- Krause, E. & V.A. Ettel. 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy* 22:311-337.
- Krysiak, A. & A. Karczewska. 2007. Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland. *Science of the Total Environment* 379:190-200.
- Kuehnelt, D. & W. Goessler. 2003. Organoarsenic compounds in the terrestrial environment. *In: P. J. Craig, ed. Organometallic compounds in the environment.* Wiley, Heidelberg, pp. 223-275.
- Kuehnelt, D., W. Goessler & K.J. Irgolic. 1997. Arsenic Compounds in Terrestrial Organisms II: Arsenocholine in the Mushroom *Amanita muscaria*. *Applied Organometallic Chemistry* 11:459-470.
- Kuriakose, S., T.S. Singh & Kamal K. Pant. 2004. Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina. National Water Research Institute, Burlington, ON, CANADA.
- Ladeira, A.C.Q. & V.S.T. Ciminelli. 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research* 38:2087-2094.
- Langner, P., C. Mikutta & R. Kretzschmar. 2009. Binding form of arsenic in arsenic-enriched peatlands [Online]. Available by Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics
http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2009/2009384.pdf.
- Langner, P., C. Mikutta & R. Kretzschmar. 2011. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geosci* 5:66-73.
- Langner, P., C. Mikutta & R. Kretzschmar. 2012. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geoscience* 5:66-73.
- Larsen, E.H., G. Pritzl & S.H. Hansen. 1993. Arsenic speciation in seafood samples with emphasis on minor constituents: an investigation using high-performance liquid chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8:1075-1084.

- Latiffah, Z., H.N. Izzati & S. Baharuddin. 2010. Fusarium species isolated from peat soil of Pondok Tanjung and Sungai Beriah, Perak. *Malaysian Journal of Microbiology* 6:102-105.
- Latter, P.M., J.B. Cragg & O.W. Heal. 1967. Comparative Studies on the Microbiology of Four Moorland Soils in the Northern Pennines. *Journal of Ecology* 55:445-464.
- LAWA. 2004. Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, pp. 33. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Düsseldorf.
- Lehr, C.R., E. Polishchuk, U. Radoja & W.R. Cullen. 2003. Demethylation of methylarsenic species by *Mycobacterium neoaurum*. *Applied Organometallic Chemistry* 17:831-834.
- Leonhardt, D. 1993. Geologische Karte des Zinnbergbaugebietes Ehrenfriedersdorf-Geyer. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (LFUG), Freiberg.
- Liao, V.H., Y.J. Chu, Y.C. Su, S.Y. Hsiao, C.C. Wei, C.W. Liu, C.M. Liao, W.C. Shen & F.J. Chang. 2011. Arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with arsenic-rich groundwater in Taiwan. *Journal of Contaminant Hydrology* 123:20-29.
- Lide, D.R. 2005. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, Boca Raton.
- Lin, H.-T., M.C. Wang & G.-C. Li. 2004. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere* 56:1105-1112.
- Lin, Z. & R.W. Puls. 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39:753-759.
- Lindemann, T., A. Prange, W. Dannecker & B. Neidhart. 2000. Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368:214-220.
- Lischeid, G., A. Kolb & C. Alewell. 2002. Apparent translatory flow in groundwater recharge and runoff generation. *Journal of Hydrology* 265:195-211.
- Livesey, N.T. & P.M. Huang. 1981. Adsorption of Arsenate By Soils and Its Relation To Selected Chemical Properties and Anions. *Soil Science* 131:88-94.
- Lombi, E., W.W. Wenzel & R.S. Sletten. 1999. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162:451-456.
- López-Buendía, A.M., M.K.G. Whateley, J. Bastida & M.M. Urquiola. 2007. Origins of mineral matter in peat marsh and peat bog deposits, Spain. *International Journal of Coal Geology* 71:246-262.
- Loska, K., D. Wiechula, B. Barska, E. Cebula & A. Chojnecka. 2003. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 12:187-192.
- Lovley, D.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews* 55:259-287.
- Lumsdon, D.G., A.R. Fraser, J.D. Russell & N.T. Livesey. 1984. New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH). *Journal of Soil Science* 35:381-386.
- Ma, M. & X.C. Le. 1998. Effect of arsenosugar ingestion on urinary arsenic speciation. *Clinical Chemistry* 44:539-550.

- Macur, R.E., C.R. Jackson, L.M. Botero, T.R. McDermott & W.P. Inskeep. 2003. Bacterial Populations Associated with the Oxidation and Reduction of Arsenic in an Unsaturated Soil. *Environmental Science & Technology* 38:104-111.
- Macur, R.E., C.R. Jackson, L.M. Botero, T.R. McDermott & W.P. Inskeep. 2004. Bacterial Populations Associated with the Oxidation and Reduction of Arsenic in an Unsaturated Soil. *Environmental Science & Technology* 38:104-111.
- Madsen, A.D., W. Goessler, S.N. Pedersen & K.A. Francesconi. 2000. Characterization of an algal extract by HPLC-ICP-MS and LC-electrospray MS for use in arsenosugar speciation studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15:657-662.
- Maeda, S. 1994. Biotransformation of arsenic in freshwater environment. *In: J. O. Nriagu, ed. Arsenic in the Environment*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Magalhaes, M.C.F. 2003. Arsenic: An Environmental Problem Limited by Solubility. *ChemInform* 34:no-no.
- Maki, T., H. Hasegawa, H. Watarai & K. Ueda. 2004. Classification for Dimethylarsenate-decomposing Bacteria Using a Restrict Fragment Length Polymorphism Analysis of 16S rRNA Genes. *Analytical Sciences* 20:61-68.
- Maki, T., N. Takeda, H. Hasegawa & K. Ueda. 2006. Isolation of monomethylarsonic acid-mineralizing bacteria from arsenic contaminated soils of Ohkunoshima Island. *Applied Organometallic Chemistry* 20:538-544.
- Maki, T., W. Hirota, K. Ueda, H. Hasegawa & M. Azizur Rahman. 2009. Seasonal dynamics of biodegradation activities for dimethylarsinic acid (DMA) in Lake Kahokugata. *Chemosphere* 77:36-42.
- Maki, T., W. Hirota, H. Motojima, H. Hasegawa & M.A. Rahman. 2011. Influence of aggregated particles on biodegradation activities for dimethylarsinic acid (DMA) in Lake Kahokugata. *Chemosphere* 83:1486-1492.
- Manning, B.A. & S. Goldberg. 1997. Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface. *Environmental Science & Technology* 31:2005-2011.
- Marafante, E., M. Vahter & L. Dencker. 1984. Metabolism of arsenocholine in mice, rats and rabbits. *Science of the Total Environment* 34:223-240.
- Mass, M.J., A. Tennant, B.C. Roop, W.R. Cullen, M. Styblo, D.J. Thomas & A.D. Kligerman. 2001. Methylated trivalent arsenic species are genotoxic. *Chemical Research in Toxicology* 14:355-361.
- Masscheleyn, P.H., R.D. Delaune & W.H. Patrick. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science & Technology* 25:1414-1419.
- Masscheleyn, P.H., R.D. DeLaune & W.H. Patrick Jr. 1993. Methane and nitrous oxide emissions from laboratory measurements of rice soil suspension: Effect of soil oxidation-reduction status. *Chemosphere* 26:251-260.
- Mattusch, J., R. Wennrich, A.C. Schmidt & W. Reisser. 2000. Determination of arsenic species in water, soils and plants. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 366:200-203.
- McArthur, J.M., P. Ravenscroft, S. Safiulla & M.F. Thirlwall. 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37:109-117.

- McArthur, J.M., D.M. Banerjee, K.A. Hudson-Edwards, R. Mishra, R. Purohit, P. Ravenscroft, A. Cronin, R.J. Howarth, A. Chatterjee, T. Talukder, D. Lowry, S. Houghton & D.K. Chadha. 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied Geochemistry* 19:1255-1293.
- McBride, B.C. & R.S. Wolfe. 1971. Biosynthesis of dimethylarsine by methanobacterium. *Biochemistry* 10:4312-4317.
- McGeehan, S.L. & D.V. Naylor. 1994. Sorption and Redox Transformation of Arsenite and Arsenate in Two Flooded Soils. *Soil Science Society of America Journal* 58:337-342.
- Mestrot, A., J. Feldmann, E.M. Krupp, M.S. Hossain, G. Roman-Ross & A.A. Meharg. 2011. Field Fluxes and Speciation of Arsines Emanating from Soils. *Environmental Science & Technology* 45:1798-1804.
- Mestrot, A., M.K. Uroic, T. Plantevin, M.R. Islam, E.M. Krupp, J. Feldmann & A.A. Meharg. 2009. Quantitative and Qualitative Trapping of Arsines Deployed to Assess Loss of Volatile Arsenic from Paddy Soil. *Environmental Science & Technology* 43:8270-8275.
- Michalke, K., E.B. Wickenheiser, M. Mehring, A.V. Hirner & R. Hensel. 2000. Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 66:2791-2796.
- Michelsen, E.R. 1941. Beitrag zur Chemie des Torfes, dessen Schwelung und Extraktion, Eidgenossische Technische Hochschule in Zürich, Zürich.
- Miller, W., H., H. Schipper, M., J. Lee, S., J. Singer & S. Waxman. 2002. Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Cancer Research* 62:3893-3903.
- Moore, J.N., W.H. Ficklin & C. Johns. 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science & Technology* 22:432-437.
- Moore, P.D. 1990. Soils and ecology: temperate wetlands. *In*: M. Williams, ed. *Wetlands: a threatened landscape*. Blackwell Publishers, Oxford, pp. 95-114.
- Morse, J.W. 1993. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* 46:1-6.
- Myneni, S.C.B., S.J. Traina, G.A. Waychunas & T.J. Logan. 1998. Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:3499-3514.
- Nagar, R., D. Sarkar, K.C. Makris & R. Datta. 2010. Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals. *Chemosphere* 78:1028-1035.
- Naidu, R. & P. Bhattacharya. 2006. Management and remediation of arsenic from contaminated water. *In*: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya & P. Nadebaum, eds. *Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health*. CSIRO Publishing, pp. 331-354.
- Naidu, R., E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya & P. Nadebaum. 2006. Management and recycling of arsenic from contaminated water. *In*: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya & P. Nadebaum, eds. *Managing Arsenic in the Environment - From Soil to Human Health*. CSIRO PUBLISHING, pp. 331-354.

- Nakamura, M., Y. Matsuzono, S. Tanaka & Y. Hashimoto. 1990. Chemical form of arsenic compounds and distribution of their concentrations in the atmosphere. *Applied Organometallic Chemistry* 4:223-230.
- Negrea, A., C. Muntean, L. Lupa, R. Lazau, M. Ciopec & P. Negrea. 2010. Arsenite Adsorption on some Materials containing Iron. Effect of Anionic Species. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara* 55 (69):46-49.
- Newman, D.K., T.J. Beveridge & F.M.M. Morel. 1997. Precipitation of Arsenic Trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 63:2022-2028.
- Nikolic, D. 2008. Importance of Microorganisms for Biogeochemical Processes Controlling Arsenic Solubility. Term Paper in Master Studies of Environmental Sciences Major in Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, ETH Zürich, Zürich.
- Nolan, A.L., E. Lombi & M.J. McLaughlin. 2003. Metal bioaccumulation and toxicity in soils - Why bother with speciation? *Australian Journal of Chemistry* 56:77-91.
- Norin, H., R. Ryhage, A. Christakopoulos & M. Sandström. 1983. New Evidence for the presence of arsenocholine in shrimps (*Pandalus borealis*) by use of pyrolysis gas chromatography - atomic absorption spectrometry/mass spectrometry. *Chemosphere* 12:299-315.
- Norrström, A.C. 1995. Concentration and chemical species of iron in soils from groundwater/surface water ecotones. *Hydrological Sciences Journal* 40:319-329.
- North, D.W., H. Gibb & C. Abernathy. 1997. Arsenic: past, present, and future considerations. *In*: R. L. C. C. O. Abernathy, and W. R. Chappell, ed. *Arsenic: Exposure and Health Effects*, London: Chapman-Hall, pp. 406-423.
- O'Day, P. 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements* 2:77-83.
- O'Reilly, S.E., D.G. Strawn & D.L. Sparks. 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:67-77.
- O'Neill, P. 1995. Arsenic. *In*: B. J. Alloway, ed. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professional, London, pp. 105-121.
- Onishi, H. 1969. Arsenic minerals and phase equilibria II-3. *In*: K. H. Wedepohl, ed. *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, pp. 33-B-1-33-O-1.
- Onishi, H. & E.B. Sandell. 1955. Geochemistry of arsenic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 7:1-33.
- Oremland, R.S. & J.F. Stolz. 2003. The Ecology of Arsenic. *Science* 300:939-944.
- Oremland, R.S. & J.F. Stolz. 2005. Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in Microbiology* 13:45-49.
- Oti, D., J. Howard, E. Omisca, K. Thomas & M. Trotz. 2011. Adsorption of Arsenite onto Kemiron. *African Journal of Environmental Science and Technology* 5:1060-1068.
- Paez-Espino, D., J. Tamames, V. de Lorenzo & D. Canovas. 2009. Microbial responses to environmental arsenic. *Biometals*:117-130.
- Pakholkor, V.S., Divinin, S. G. & Markov, V. F. 1980. Sorption of As(III) and As(V) ions from aqueous solutions by hydroxides and inorganic ion exchange based on them. *Russian Journal of Applied Chemistry (Zhurnal Prikladnoi Khimii)* 53:280-5.

- Pal, T., P.K. Mukherjee, S. Sengupta, A.K. Bhattacharyya & S. Shome. 2002. Arsenic Pollution in Groundwater of West Bengal, India - An Insight into the Problem by Subsurface Sediment Analysis. *Gondwana Research* 5:501-512.
- Palacios, M.A., M. Gómez, C. Cámara & M.A. López. 1997. Stability studies of arsenate, monomethylarsonate, dimethylarsinate, arsenobetaine and arsenocholine in deionized water, urine and clean-up dry residue from urine samples and determination by liquid chromatography with microwave-assisted oxidation-hydride generation atomic absorption spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta* 340:209-220.
- Palmer, K., H.L. Drake & M.A. Horn. 2010. Association of novel and highly diverse acid-tolerant denitrifiers with N₂O fluxes of an acidic fen. *Applied and Environmental Microbiology* 76:1125-1134.
- Pantsar-Kallio, M. & P.K.G. Manninen. 1997. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment* 204:193-200.
- Papp, C.S.E., L.H. Filipek & K.S. Smith. 1991. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Applied Geochemistry* 6:349-353.
- Parikh, S.J., B.J. Lafferty & D.L. Sparks. 2008. An ATR-FTIR spectroscopic approach for measuring rapid kinetics at the mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 320:177-185.
- Parks, G.A. 1967. Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals. *Advances in Chemistry Series*:121-160.
- Paul, S., E. Veldkamp & H. Flessa. 2008. Soil organic carbon in density fractions of tropical soils under forest - pasture - secondary forest land use changes. *European Journal of Soil Science* 59:359-371.
- Peters, V. & R. Conrad. 1996. Sequential reduction processes and initiation of CH₄ production upon flooding of oxic upland soils. *Soil Biology and Biochemistry* 28:371-382.
- Phillips, D. 1990. Arsenic in Aquatic Organisms: A Review, Emphasizing Chemical Speciation *Aquatic Toxicology* 16:151-186.
- Phillips, D.J.H. 1994. The Chemical Forms of Arsenic in Aquatic Organisms and their Interrelationships *In*: J. O. Nriagu, ed. *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterisation*. John Wiley and Sons, Inc., pp. 263-288.
- Pierce, M.L. & C.B. Moore. 1980. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environmental Science & Technology* 14:214-216.
- Pierce, M.L. & C.B. Moore. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16:1247-1253.
- Pike, P.R., P.A. Sworan & S.E. Cabaniss. 1993. Quantitative aqueous attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy: Part II. Integrated molar absorptivities of alkyl carboxylates. *Analytica Chimica Acta* 280:253-261.
- Pizarro, I., M. Gómez, C. Cámara & M.A. Palacios. 2003. Arsenic speciation in environmental and biological samples: Extraction and stability studies. *Analytica Chimica Acta* 495:85-98.
- Planer-Friedrich, B., J. London, R.B. McCleskey, D.K. Nordstrom & D. Wallschläger. 2007. Thioarsenates in Geothermal Waters of Yellowstone National Park: Determination, Preservation, and Geochemical Importance. *Environmental Science & Technology* 41:5245-5251.

- Pongratz, R. 1998. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *The Science of The Total Environment* 224:133-141.
- Preston, M.D., K.A. Smemo, J.W. McLaughlin & N. Basiliko. 2012. Peatland Microbial Communities and Decomposition Processes in the James Bay Lowlands, Canada. *Front Microbiol.* 3:1-15.
- Prietzl, J., J. Thieme, K. Eusterhues & D. Eichert. 2007a. Iron speciation in soils and soil aggregates by synchrotron-based X-ray microspectroscopy (XANES, μ -XANES). *European Journal of Soil Science* 58:1027-1041.
- Prietzl, J., J. Thieme, K. Eusterhues & D. Eichert. 2007b. Iron speciation in soils and soil aggregates by synchrotron-based X-ray microspectroscopy (XANES, μ -XANES). *European Journal of Soil Science* 58:1027-1041.
- Rahman, M., M. Tondel, S.A. Ahmad & O. Axelson. 1998. Diabetes Mellitus Associated with Arsenic Exposure in Bangladesh. *American Journal of Epidemiology* 148:198-203.
- Ramesh, A., H. Hasegawa, T. Maki & K. Ueda. 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* 56:90-100.
- Raml, R., W. Goessler & K.A. Francesconi. 2006. Improved chromatographic separation of thio-arsenic compounds by reversed-phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 22:1-2.
- Rao, P., M.S.H. Mak, T. Liu, K.C.K. Lai & I.M.C. Lo. 2009. Effects of humic acid on arsenic(V) removal by zero-valent iron from groundwater with special references to corrosion products analyses. *Chemosphere* 75:156-162.
- Raven, K.P., A. Jain & R.H. Loeppert. 1998. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology* 32:344-349.
- Redman, A.D., D.L. Macalady & D. Ahmann. 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology* 36:2889-2896.
- Reimer, K.J. & J.A. Thompson. 1988. Arsenic speciation in marine interstitial water. The occurrence of organoarsenicals. *Biogeochemistry* 6:211-237.
- Řezanka, T. & K. Sigler. 2008. Biologically active compounds of semi-metals. *In: Studies in Natural Products Chemistry, Vol. Volume 35.* Elsevier, pp. 835-921.
- Řezanka, T. & K. Sigler. 2008. Biologically active compounds of semi-metals. *In: Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 35.* Elsevier, pp. 835-921.
- Richardson, J., M.J. Vepraskas & C.B. Craft. 2000. *Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes, and Classification.* CRC Press LLC, Boca Raton.
- Robins, R. 1981. The solubility of metal arsenates. *Metallurgical and Materials Transactions B* 12:103-109.
- Román-Ross, G., G.J. Cuello, X. Turrillas, A. Fernández-Martínez & L. Charlet. 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical geology* 233:328-336.
- Rosenblum, E. & D. Clifford. 1984. The equilibrium arsenic capacity of activated alumina. project summary. Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati.

- Rothwell, J.J., K.G. Taylor, M.G. Evans & T.E.H. Allott. 2011. Contrasting controls on arsenic and lead budgets for a degraded peatland catchment in Northern England. *Environmental Pollution* 159:3129-3133.
- Rothwell, J.J., K.G. Taylor, E.L. Ander, M.G. Evans, S.M. Daniels & T.E.H. Allott. 2009. Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands. *Science of the Total Environment* 407:1405-1417.
- Russell, J.D. 1979. Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay minerals* 14:190-214
- Sabbioni, E., M. Fischbach, G. Pozzi, R. Pietra, M. Gallorini & J.L. Piette. 1991. Cellular retention, toxicity and carcinogenic potential of seafood arsenic. I. Lack of cytotoxicity and transforming activity of arsenobetaine in the BALB/3T3 cell line. *Carcinogenesis* 12:1287-1291.
- Sadiq, M. 1995. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution* 93:117-136.
- Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution* 93:117-136.
- Satyanarayana, T. & B.N. Johri (eds.). 2005. *Microbial Diversity: Current Perspectives and Potential Applications* International Publishing House Pvt. Ltd, New Delhi.
- Saxena, K. V, Kumar, Sanjeev, Singh & S. V. 2004. Occurrence, behaviour and speciation of arsenic in groundwater. Current Science Association, Bangalore.
- Scheffer, F. 2010. Scheffer / Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde 16. ed. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Schink, B. 1997. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61:262-80.
- Schleyer, R. & H. Kerndorff. 1992. *Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Schmeisser, E., R. Raml, K.A. Francesconi, D. Kuehnelt, A.-L. Lindberg, C. Soros & W. Goessler. 2004. Thio arsenosugars identified as natural constituents of mussels by liquid chromatography-mass spectrometry. *Chemical Communications* 16:1824-1825.
- Schulten, H.R. & P. Leinweber. 2000. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology and Fertility of Soils* 30:399-432.
- Schwertmann, U. & R.M. Taylor. 1977. Iron oxides. *In*: J. B. Dixon, Weed, S. B., Kittrick J.A., Milford M.H.; White J.L. , ed. *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, pp. 145-176.
- Shagidullin, R.R. & T.E. Pavlova. 1963. Vibrational spectra of organic arsenic compounds. *Russian Chemical Bulletin* 12:1952-1958.
- Sharma, P., J. Ofner & A. Kappler. 2010. Formation of Binary and Ternary Colloids and Dissolved Complexes of Organic Matter, Fe and As. *Environmental Science & Technology* 44:4479-4485.
- Sharma, V.K. & M. Sohn. 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35:743-759.
- Shibata, Y., M. Morita & K. Fuwa. 1992. Selenium and arsenic in biology: their chemical forms and biological functions. *Adv Biophys.* 28.

- Shimizu, M., Y. Arai & D.L. Sparks. 2011. Multiscale Assessment of Methylarsenic Reactivity in Soil. 1. Sorption and Desorption on Soils. *Environmental Science & Technology* 45:4293-4299.
- Shimizu, M., M. Ginder-Vogel, S.J. Parikh & D.L. Sparks. 2010. Molecular Scale Assessment of Methylarsenic Sorption on Aluminum Oxide. *Environmental Science & Technology* 44:612-617.
- Shiomi, K., Y. Sugiyama, K. Shimakura & Y. Nagashima. 1995. Arsenobetaine as the major arsenic compound in the muscle of two species of freshwater fish. *Applied Organometallic Chemistry* 9:105-109.
- Shotyk, W. 1996. Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air and Soil Pollution* 90:375-405.
- Sigel, A., H. Sigel & R.K.O. Sigel (eds.). 2010. *Organometallics in Environment and Toxicology: Volume 7 (Metal Ions in Life Sciences)*. Royal Society of Chemistry Cambridge.
- Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniowska. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57:603-619.
- Šlejkovec, Z., A.R. Byrne, T. Stijve, W. Goessler & K.J. Irgolic. 1997. Arsenic Compounds in Higher Fungi. *Applied Organometallic Chemistry* 11:673-682.
- Smedley, P.L. & D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17:517-568.
- Smith, E., R. Naidu & A.M. Alston. 1999a. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality* 28:1719-1726.
- Smith, E., R. Naidu & A.M. Alston. 1999b. Chemistry of Arsenic in Soils: I. Sorption of Arsenate and Arsenite by Four Australian Soils. *J. Environ. Qual.* 28:1719-1726.
- Smith, E., R. Naidu, A.M. Alston & L.S. Donald. 1998. Arsenic in the Soil Environment: A Review. *In: Advances in Agronomy*, Vol. 64. Academic Press, pp. 149-195.
- Socrates, G. 1980. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons. Ltd., Chichester.
- Sohrin, Y., M. Matsui, M. Kawashima, M. Hojo & H. Hasegawa. 1997. Arsenic Biogeochemistry Affected by Eutrophication in Lake Biwa, Japan. *Environmental Science & Technology* 31:2712-2720.
- Stauder, S., B. Raue & F. Sacher. 2005. Thioarsenates in Sulfidic Waters. *Environmental Science & Technology* 39:5933-5939.
- Steinnes, E. 1987. Impact of long-range atmospheric transport of heavy metals to the terrestrial environment in Norway. *In: T. C. Hutchinson & K. M. Meema, eds. Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 107-117.
- Stettner, G. 1964. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1: 25000, Blatt Nr. 5837 Weißenstadt*. München.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus chemistry - Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Steyniewska, Z., A. Borkowska & U. Kotowska. 2006. Phosphorus release from peat soils under flooded conditions of the Leczyńsko-Włodawskie Lake District. Polish Academy of Sciences, Institute of Agrophysics, Lublin, Poland.
- Stumm, W. 1992. Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineralwater and particle-water interface in natural systems. A Wiley-Interscience publication, New York.
- Stybło, M., L.M. Del Razo, L. Vega, D.R. Germolec, E.L. LeCluyse, G.A. Hamilton, W. Reed, C. Wang, W.R. Cullen & D.J. Thomas. 2000. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology* 74:289-299.
- Sun, X. & H.E. Doner. 1996. An Investigation of Arsenate and Arsenite Bonding Structures on Goethite by FTIR. *Soil Science* 161:865-872.
- Tamaki, S. & W.T.J. Frankenberger. 1992. Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 124:79-110.
- Tanaka, T. 1988. Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils. *Applied Organometallic Chemistry* 2:283-295.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell & M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- Tetzlaff, B. 2006. Die Phosphatbelastung großer Flusseinzugsgebiete aus diffusen und punktuellen Quellen. 65. Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Thanabalasingam, P. & W.F. Pickering. 1986. Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution, Series B, Chemical and Physical* 12:233-246.
- Thormann, M.N. 2006a. Diversity and function of fungi in peatlands: A carbon cycling perspective. *Canadian journal of soil science* 86:281-293.
- Thormann, M.N. 2006b. The role of fungi in boreal peatlands. In: R. K. Wieder & D. H. Vitt, eds. *Boreal Peatland Ecosystems*, Vol. 188. Springer Berlin, Heidelberg.
- Thorn, R.G. & M.D.J. Lynch. 2007. Fungi and Eukaryotic Algae. In: E. A. Paul, ed. *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*, 3rd ed. Elsevier Inc., Amsterdam, pp. 145-162.
- Trinder, C.J., D. Johnson & R.R. Artz. 2008. Interactions among fungal community structure, litter decomposition and depth of water table in a cutover peatland. *FEMS Microbiol Ecol.* 64:433-48.
- TrinkwV. 2011. Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370), die durch Artikel 2 Absatz 19 des Gesetzes vom 22. Dezember 2011 (BGBl. I S. 3044) geändert worden ist.
- Tuominen, L., T. Kairesalo & H. Hartikainen. 1994. Comparison of Methods for Inhibiting Bacterial Activity in Sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 60:3454-3457.
- Turpeinen, R., M. Panssar-Kallio & T. Kairesalo. 2002. Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils. *Science of the Total Environment* 285:133-145.
- Turpeinen, R., M. Panssar-Kallio, M. Häggblom & T. Kairesalo. 1999. Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil. *Science of the Total Environment* 236:173-180.
- Twardowska, I. & J. Kyzioł. 1996. Binding and chemical fractionation of heavy metals in typical peat matter. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 354:580-586.

- Urquhart, C. & A.J.P. Gore. 1973. The redox characteristics of four peat profiles. *Soil Biology and Biochemistry* 5:659-672.
- Vermeer, A.W.P., W.H. van Riemsdijk & L.K. Koopal. 1998. Adsorption of Humic Acid to Mineral Particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions. *Langmuir* 14:2810-2819.
- Vinogradov, A.P. 1959. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Consultants Bureau New York.
- Visser, E.J.W., L.A.C.J. Voesenek, B.B. Vartapetian & M.B. Jackson. 2003. Flooding and Plant Growth. *Annals of Botany* 91:107-109.
- Voegelin, A., F.-A. Weber & R. Kretzschmar. 2007. Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:5804-5820.
- Wall, J.D., C.S. Harwood & A.L. Demain (eds.). 2008. *Bioenergy*, pp. 1-454. ASM Press, Washington
- Wang, S. & C. Mulligan. 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health* 28:197-214.
- Wardwell, R.E., W.A. Charlie & K.A. Doxtader. 1983. Test method for determining the potential for decomposition in organic soils. *In*: P. M. Jarrett, ed. *Testing of peats and organic soils*, Vol. 820. ASTM special technical publication, Toronto, pp. 218-231.
- Warwick, P., E. Inam & N. Evans. 2005. Arsenic's Interaction with Humic Acid. *Environmental Chemistry* 2:119-124.
- Wedler, G. 1970. Adsorption – Eine Einführung in die Physisorption und die Chemisorption. Verlag Chemie, Heidelberg.
- Weigand, H., T. Mansfeldt, R. Bäumler, D. Schneckenburger, S. Wessel-Bothe & C. Marb. 2010. Arsenic release and speciation in a degraded fen as affected by soil redox potential at varied moisture regime. *Geoderma* 159:371-378.
- Weinberg, E.D. 1977. *Microorganisms and minerals*. M. Dekker, New York.
- Wenzel, W.W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi & D.C. Adriano. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436:309-323.
- Wenzel, W.W., A. Brandstetter, H. Wutte, E. Lombi, T. Prohaska, G. Stingeder & D.C. Adriano. 2002. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165:221-228.
- Westermann, P. 1993. Wetland and swamp microbiology. *In*: T. E. Ford, ed. *Aquatic Microbiology, an Ecological Approach*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 215-238.
- Whitman, W.B. 2009. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Springer, Heidelberg.
- WHO. 2008. *Guidelines for Drinking-Water Quality - Third Edition - Volume 1 - Recommendations*. WHO (World Health Organization).
- Wiberg, N. 1995. *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. ed. Walter de Gruyter, Berlin/New York.

- Wieder, R.K. & G.E. Lang. 1986. Fe, Al, Mn, S chemistry of sphagnum peat in four peatlands with different metal and sulphur input. *Water, Air, & Soil Pollution* 29:309-320.
- Wieder, R.K., M. Novák, W. Schell & T. Rhodes. 1994. Rates of peat accumulation over the past 200 years in five Sphagnum-dominated peatlands in the United States. *Journal of Paleolimnology* 12:35-47.
- Wieland, G., R. Neumann & H. Backhaus. 2001. Variation of Microbial Communities in Soil, Rhizosphere, and Rhizoplane in Response to Crop Species, Soil Type, and Crop Development. *Applied and Environmental Microbiology* 67:5849-5854.
- Williams, R. & R. Crawford. 1983. Microbial diversity of Minnesota peatlands. *Microbial Ecology* 9:201-214.
- Williams, R.J.P. 1987. The transfer of methyl groups: a general introduction. *In*: P. J. Craig & F. Gloeking, eds. *The Biological Alkylation of Heavy Elements*. Royal Society of Chemistry, London, pp. 5-19.
- Wood, J.M. 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* (Washington, D.C.) 183:1049-1052.
- Woolson, E.A. 1977. Fate of Arsenicals in Different Environmental Substrates. *Environmental health perspectives* 19:73-81.
- Woolson, E.A. & P.C. Kearney. 1973. Persistence and reactions of [¹⁴C]-cacodylic acid in soils. *Environmental Science & Technology* 7:47-50.
- Woolson, E.A., P.C. Kearney & J.H. Axley. 1971. The Chemistry and Phytotoxicity of Arsenic in Soils: I. Contaminated Field Soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 35:938-943.
- Woolson, E.A., N. Aharonson & R. Iadevaia. 1982. Application of the high-performance liquid chromatography-flameless atomic absorption method to the study of alkyl arsenical herbicide metabolism in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 30:580-584.
- Wüst, P.K., M.A. Horn & H.L. Drake. 2009. Trophic links between fermenters and methanogens in a moderately acidic fen soil. *Environmental Microbiology* 11:1395-1409.
- Wüst, R.A.J., C.R. Ward, R.M. Bustin & M.I. Hawke. 2002. Characterization and quantification of inorganic constituents of tropical peats and organic-rich deposits from Tasek Bera (Peninsular Malaysia): implications for coals. *International Journal of Coal Geology* 49:215-249.
- Xu, H., B. Allard & A. Grimvall. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air and Soil Pollution* 40:293-305.
- Xu, Y.-h., T. Nakajima & A. Ohki. 2002. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 92:275-287.
- Xuehui, M. & H. Jinming. 2009. Classification of peat and peatland. *In*: Gao Jinsheng, ed. *Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat*, Vol. 2. Eolss Publishers, Oxford, UK.

- Yafa, C., J.G. Farmer, M.C. Graham, J.R. Bacon, C. Barbante, W.R.L. Cairns, R. Bindler, I. Renberg, A. Cheburkin, H. Emons, M.J. Handley, S.A. Norton, M. Krachler, W. Shotyk, X.D. Li, A. Martinez-Cortizas, I.D. Pulford, V. MacIver, J. Schweyer, E. Steinnes, T.E. Sjobakk, D. Weiss, A. Dolgoplova & M. Kylander. 2004. Development of an ombrotrophic peat bog (low ash) reference material for the determination of elemental concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 6:493-501.
- Yan-Chu, H. 1994. Arsenic distribution in soils. *In*: J. O. Nriagu, ed. *Arsenic in the Environment*, Vol. 1. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, pp. 17-47.
- Yang, C.-H. 1998. Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. *Journal of Colloid and Interface Science* 208:379-387.
- Yoshinaga, M., Y. Cai & B.P. Rosen. 2011. Demethylation of methylarsonic acid by a microbial community. *Environmental Microbiology* 13:1205-1215.
- Youngran, J., M. Fan, J. Van Leeuwen & J.F. Belczyk. 2007. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. *Journal of Environmental Sciences* 19:910-919.
- Zhang, H. & H.M. Selim. 2005. Kinetics of Arsenate Adsorption - Desorption in Soils. *Environmental Science & Technology* 39:6101-6108.
- Zinder, S.H. 1993. Physiological ecology of methanogens. *In*: J. G. Ferry, ed. *Methanogenesis*. Chapman & Hall, New York, pp. 128-206.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Vorgeschlagene Wirkungsmechanismen von As und Beispiele für daraus resultierende biochemische Effekte (verändert nach Hughes et al. 2011).....	4
Abbildung 1-2: Schema der Entwicklung von bidendaten Oberflächenkomplexen von As(V) an Ferrihydrit zur Ausfällung von Fe-As an der Oberfläche (verändert nach Jia et al. 2007).....	13
Abbildung 1-3: Stabilitätsfelder gelöster As-Spezies in Abhängigkeit von Redoxpotential und pH-Wert, bei 25°C und 101.3 kPa (verändert nach Ferguson & Gavis 1972).....	14
Abbildung 1-4: Strukturen verschiedener Arsenozucker und Abkürzungen der verschiederner Strukturen (nach Shibata et al. 1992).....	16
Abbildung 1-5: Mechanismus der As-Methylierung nach Challenger mit S-Adenosylmethionin (SAM) als Methyl donor; (A) Arsensäure, (B) Arsenige Säure, (C) Methylarsonsäure, (D) Methylarsenit, (E) Dimethylarsinsäure, (F) Dimethylarsenit, (G) Trimethylarsinoxid, (H) Trimethylarsin (verändert nach Bentley & Chasteen 2002).....	19
Abbildung 1-6: Methyl-Donor S-Adenosylmethionin.....	19
Abbildung 1-7: Hayakawa-Wirkungspfad der Methylierung von anorganischem As durch As-Glutathion -Komplexe: iAsIII Arsenige Säure, iAsV Arsensäure, GSH reduziertes Glutathion, AGT Arsenit-Triglutathion, SAM S-Adenosylmethionin, Cyt19 As-Methyltransferase, MADG: Monomethylarson-Digluthation, MMAIII: Methylarsenit, MMAV: Methylarsonsäure, DMAG: Dimethylarson-Digluthation, DMAIII: Dimethylarsenit, DMAV: Dimethylarsinsäure (Hayakawa et al. 2005).....	20
Abbildung 1-8: Mikrobielle Umwandlung der anorganischen As-Spezies As(V) und As(III) in Böden und Oxidation der daraus resultierenden organischen As-Spezies in der Atmosphäre. (MMA(V): Methylarson-säure, DMA(V): Dimethylarsinsäure, TMAO: Trimethylarsinoxid, MMA(III): Monomethylarsin; DMA(III): Dimethylarsin, TMA: Trimethylarsin) (verändert nach Turpeinen et al. 2002).....	22
Abbildung 1-9: Theoretische Modellstruktur eines As-Komplexes mit NOM. NOM: natürliche organische Substanz (Wang & Mulligan 2006).....	31
Abbildung 3-1: Übersicht über die Vorbereitung von Proben zur Ermittlung markanter Banden durch die Bindung von As und Fe an organisches Material.....	42
Abbildung 3-2: Übersicht über den Hauptversuch zur Sorption von As an verschiedenen Torfproben (GB3: Niedermoor Greifenbachstauweiher; SB1: Niedermoor Schlöppnerbrunnen; SM1: Hochmoor Schweden; HS4: Hochmoor Schlöppnerbrunnen).....	47
Abbildung 4-1: Extrahiertes As in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge As, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten As.....	55
Abbildung 4-2: Extrahiertes Fe in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Fe, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Fe.....	57
Abbildung 4-3: Extrahiertes Al in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Al, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Al.....	58
Abbildung 4-4: Extrahiertes Mn in den verschiedenen Fraktionen der sequentiellen Extraktion. Links: absolute Menge Mn, rechts: prozentualer Anteil am gesamten extrahierten Mn.....	59
Abbildung 4-5: Zusammenhänge der Gesamtgehalte von Fe, Mn, Al und As (Summe aller Extrakte und Residualfraktion) in den Torfproben aus den Niedermooren Schlöppnerbrunnen und Greifenbachstauweiher sowie den Hochmooren Schlöppnerbrunnen und Store Mosse, a) und b) Fe vs. As, c) Al vs. As, d) Summe von Fe, Al und Mn vs. As.....	63
Abbildung 4-6: FTIR-Spektren von Hochmoortorf (links) sowie Huminsäure (rechts), welche unter anoxischen Bedingungen mit Fe(II)SO ₄ , Fe(II)SO ₄ + As(III) sowie As(III) versetzt wurden.	74

Abbildung 4-7: FTIR-Spektren von Proben aus den vier verschiedenen Mooren vor (links) und nach der Sorption mit As(V) unter oxischen Bedingungen ohne anschließende Desorption (rechts). ...	75
Abbildung 4-8: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(III) an verschiedene Torfböden unter anoxischen Bedingungen, ohne die Zugabe von Formaldehyd A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe SB1 und D) Probe GB3.....	80
Abbildung 4-9: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(III) an verschiedene Torfböden unter anoxischen Bedingungen nach Zugabe von Formaldehyd A) Probe SM1, B) Probe SB1 und C) Probe GB3.....	83
Abbildung 4-10: Fe-Konzentrationen in den Torfproben im Versuchsverlauf A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe SB1 und D) Probe GB3 (man beachte die verschiedenen Skalierungen). ...	85
Abbildung 4-11: Freundlich-Isothermen der Sorption und Desorption von As(V) an verschiedene Torfböden unter oxischen Bedingungen A) Probe SM1, B) Probe HS4, C) Probe GB-Fe D) GB3.....	86
Abbildung 4-12: Entwicklung der pH-Werte in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 14 Tagen.....	100
Abbildung 4-13: Entwicklung des Redoxpotentials in den Probe SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 14 Tagen.....	101
Abbildung 4-14: Einfluss der Beprobungstiefe auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.....	102
Abbildung 4-15: Einfluss der As-Konzentration auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.....	102
Abbildung 4-16: Einfluss des pH-Wertes auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.....	103
Abbildung 4-17: Einfluss des Redoxpotentials auf die Bildung der As-Spezies MMA, DMA, AsB und TMAO.....	103
Abbildung 4-18: Kumulierte CO ₂ -Produktion (n) in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben in einer Zeitspanne von 24 Tagen.....	104
Abbildung 4-19: Kumulierte CH ₄ -Produktion in den Proben SB5 und SB6 nach unterschiedlichen As-Zugaben innerhalb von 24 Tagen (Man beachte die verschiedenen Y-Skalen).	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Natürlich vorkommende As-Spezies die in dieser Studie näher untersucht wurden.....	15
Tabelle 3-1: Abfolge der sequentiellen Extraktion für die Untersuchung von As-Bindungsformen im Torf, entwickelt nach den Extraktionschemen von Francesconi & Kuehnelt 2004; Tessier et al. 1979 ; Wenzel et al. 2001 ; Anawar et al. 2003 ; Di Giulio & Ryan 1987 sowie Stevenson 1994.	38
Tabelle 3-2: Eigenschaften der drei verwendeten Lösungen für die Dotierung der organischen Substanz mit Fe	43
Tabelle 3-3: Konzentrationsstufen der Zugabe von As(III) und As(V) bei den Sorptionsversuchen.....	45
Tabelle 3-4: Zugegebene Mengen As zu den Torfproben während der Methylierungsexperimente	50
Tabelle 4-1: Eigenschaften aller untersuchten Bodenproben der Hauptversuche (n.b. - Werte nicht bestimmt).....	54
Tabelle 4-2 Extrahierter C und Verhältnis des extrahierten C [mol] zu verschiedenen Metallen [mol] in den Lösungsextrakten der Fraktion 4	60
Tabelle 4-3: Extrahierter C und Verhältnis des extrahierten C [mol] zu verschiedenen Metallen [mol] in den Lösungsextrakten der Fraktion 5.	61
Tabelle 4-4: Abschätzung des Anteils der an organische Substanz und an die mineralische Phase gebundenen As in Fraktion 4, ermittelt mit dem Verhältnis von C:As in Extraktionsschritt 5.	61
Tabelle 4-5: Kohlenstoffgehalt in den Torfproben vor und nach der sequentiellen Extraktion (Schritt 1-5) sowie Anteil des extrahierten organischen C.....	62
Tabelle 4-6: Vergleich der As-Gesamtkonzentrationen in den Proben (As ges) mit der Summe aller As-Extrakte inklusive der Residualfraktion (As extr.).	62
Tabelle 4-7: Wichtige Eigenschaften der beiden Referenzproben.	73
Tabelle 4-8: Adsorptionsbanden nach As- oder Fe- Zugabe, und entsprechende Bindungsmechanismen oder Schwingungen aus Referenzliteratur, vs – symmetrische Streckschwingung.	78
Tabelle 4-9: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(III) an verschiedenen Torfmaterialien.....	81
Tabelle 4-10: Maximal sorbiertes und desorbiertes As(III) in Torfproben mit verschiedenen Eigenschaften mit und ohne Zugabe von Formaldehyd.	82
Tabelle 4-11: Prozentualer Anteil von As(III) an der Summe von As(III) und As(V) in den Lösungen von Sorptionsschritt 5 und 6.	82
Tabelle 4-12: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(III) an verschiedenen Torfmaterialien nach Zugabe von Formaldehyd.	84
Tabelle 4-13: Maximale pH-Schwankung im Verlauf des Sorptionsversuches von As(III) mit und ohne Formaldehyd.....	84
Tabelle 4-14: Parameter der Freundlich-Isothermen zur Sorption von As(V) an verschiedenen Torfmaterialien.....	87
Tabelle 4-15: Sorbiertes und desorbiertes As(V) in fünf verschiedenen Torfproben.....	88
Tabelle 4-16: Prozentualer Anteil von As(V) an der Summe von As(III) und As(V) bei den Sorptionsschritten 5 und 6.....	88
Tabelle 4-17: Maximale pH Schwankung im Verlauf des Sorptionsversuches 2011.	88
Tabelle 4-18: Gelöstes Fe während der Sorption und Desorption von As(V) an Torfböden unter oxidischen Bedingungen.	89

Tabelle 4-19: Wasserextrahiertes As, Summe der ermittelten As-Spezies (As(III), As(V), MeAs) und Summe der methylierten As-Spezies nach verschiedenen As(III)-Zugaben und zweimaliger siebentägiger Inkubation (n=3), n.n.-nicht nachweisbar.....	97
Tabelle 4-20: Konzentrationen der As-Spezies in µg/g von Proben mit verschiedenen Behandlungen (A-D) vor der Inkubation sowie nach einer und zwei Wochen Inkubation mit anschließender Extraktion, Standardabweichung für *n=12 bzw n= 3, n.n.-nicht nachweisbar.....	98
Tabelle 4-21: Netto-Emissionen von Arsin, MMA(III), DMA(III) und TMA von Torfproben, mit und ohne Zugabe von 250 µg As, nach verschiedenen Inkubationszeiten; Mittelwerte und Standardabweichungen.	105
Tabelle 4-22: Summe der Netto-Emissionen von Arsin, MMA(III), DMA(III) und TMAs, mit und ohne Zugabe von 250 µg As, nach verschiedenen Inkubationszeiten (n=3).	106
Tabelle 4-23 Mittlere Konzentrationen verschiedener As-Spezies in der Lösungsphase am Ende des Versuches und Standardabweichungen.	106

Anhangsverzeichnis

ANHANG A: METHODEN UND ERGEBNISSE

- A1: Informationen zur Probenahme, Eigenschaften und Verwendung der Proben
- A2: Aufschlussmethoden
- A3: Verwendete Chemikalien
- A4: FTIR-Spektren
- A5: Ergebnisse sequentielle Extraktion
- A6: Ergebnisse Sorptionsversuche anoxisch
- A7: Ergebnisse Sorptionversuche oxisch
- A8: Ergebnisse methylierte As-Spezies in der Lösungsphase
- A9: Ergebnisse methylierte As-Spezies in der Gassphase

ANHANG B: VORVERSUCHE

- B1: Ermittlung verschiedener Einflüsse auf die Gesamt-Konzentration von As, Fe, Mn und S sowie verschiedener As-Spezies in Torfextrakten
- B2: Vergleich sequentielle Extraktion mit und ohne Schütteln
- B3: Sorption von As an Afnor-Glasflaschen
- B4: Bestimmung des zeitlichen Endpunktes der Sorption von As(III) in anoxisch und As(V) in oxisch inkubierten Torfproben
- B5: Sorption von As(III) unter anoxischen und As(V) unter oxischen Bedingungen an vier verschiedenen Torfproben in Schüttelversuchen
- B6: Sorption von As(V) an oxisch inkubierten Torf und die Auswirkung der Zugabe von Fe, sowie Natriumcyanid und Natriumazid
- B7: Einfluss des Salzgehalts in einer Torf-Wasser-Suspension auf den pH-Wert

Alle Anhänge befinden sich auf der beiliegenden Daten-CD.

EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema:

Bindungsformen und Mobilität von Arsen in Moorböden

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, habe ich in jedem einzelnen Fall durch die Angabe der Quelle, auch der benutzten Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

Weiterhin versichere ich, dass ich bei keiner anderen Universität einen Promotionsgesuch eingereicht, noch eine Dissertation begonnen habe.

,

Ort, Datum

Unterschrift